

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00597 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 209/00**

Ludwigshafen (DE). **BÖHLING, Ralf**; Beethovenstr. 4, 64347 Griesheim (DE). **MELDER, Johann-Peter**; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **HEIDEMANN, Thomas**; Hinter den Gärten 9, 69469 Weinheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/07124**

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Juni 2001 (22.06.2001)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, IN, JP, KR.

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:

100 30 619.5 28. Juni 2000 (28.06.2000) DE
100 41 676.4 24. August 2000 (24.08.2000) DE

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**
[DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **FUNKE, Frank**; Kanalstrasse 14, 67227 Frankenthal (DE). **STEINBRENNER, Ulrich**; Müller-Thurgau-Weg 20, 67435 Neustadt (DE). **FRAUENKRON, Matthias**; Saarlandstr. 127, 67061

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Regenerieren, Rehydrieren

Luft, H₂O, CO₂, Inertgas

T > 200 °C



WO 02/00597 A2

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKYLAMINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKYLAMINEN

(57) Abstract: The invention relates to the production of alkylamines by reacting in a first process step an olefin with ammonia, a primary amine and/or a secondary amine under hydroamination conditions and then reacting the hydroamination product(s) so obtained in a second process step under transalkylation conditions.

(57) Zusammenfassung: Herstellung von Alkylaminen, wobei man in einer ersten Verfahrensstufe ein Olefin mit Ammoniak, einem primären Amin und/oder einem sekundären Amin unter hydroaminierenden Bedingungen umsetzt und anschliessend das oder die erhaltene/n Hydroaminierungsprodukt/e in einer zweiten Verfahrensstufe unter umalkylierenden Bedingungen umsetzt.

Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
5 von Alkylaminen.

Alkylamine dienen als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Tensiden, Textil- und Flotationshilfsmitteln, Bakteriziden, Korrosions- und Schauminhibitoren, Additiven für Pharmazeutika sowie
10 als Antioxidantien für Fette und Öle.

Alkylamine können durch die Hydrierung von entsprechenden Nitrilen oder Nitroverbindungen, durch die reduktive Aminierung von entsprechenden Aldehyden und Ketonen und durch die Aminierung von
15 entsprechenden Alkoholen hergestellt werden.

Die niederen Alkylamine (C_1 - bis C_{10} -Alkylamine), wie die Ethylamine, Butylamine und Isopropylamine, werden technisch insbesondere durch die Aminierung des korrespondierenden Alkohols
20 oder der korrespondierenden Carbonylverbindung an Metallkatalysatoren, die z. B. geträgert sind, unter hydrierenden Bedingungen hergestellt (siehe z. B.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 2, 5th Ed., Seite 4).

25 Alternativ können Alkylamine auch an sauren Phosphatkatalysatoren aus entsprechenden Alkoholen hergestellt werden (siehe z. B. US-A-4,582,904 (Air Products)).

Eine weitere Alternative zur Herstellung von Alkylaminen besteht
30 in der Addition von NH_3 oder Aminen an Olefine in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z. B. Zeolithen (siehe z. B. EP-A-132 736), in Gegenwart von basischen Katalysatoren, wie z. B. Metallamiden, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallamiden, (siehe z. B. B.W. Howk et al., J. Am. Chem. Soc. 76, Seite 1899ff
35 (1954); R. Stroh et al., Angew. Chem. 69, 124ff (1957)), Amiden der IV. Nebengruppe (siehe z. B. D. Steinborn et al. (Z. Chem. 29 (1989), Seite 333ff) oder Alkalialkoholaten, oder in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexverbindungen (siehe z. B. US-A-3,758,586).

40

Diese Alternative wird technisch aber bisher kaum genutzt.

Die oben angeführten Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen weisen folgende Nachteile auf:

45

Der Einsatz von Alkoholen (z. B. Ethanol), Aldehyden, Ketonen und Nitrilen als Ausgangsstoffe (Edukte) für die Herstellung von Alkylaminen ist bezogen auf deren Preise wesentlich unwirtschaftlicher als der Einsatz von entsprechenden Olefinen (z. B. Ethen).

5

Der Einsatz von Olefinen als Ausgangsstoff für die Alkylaminherstellung ist demnach wünschenswert, jedoch bisher mit folgenden Nachteilen behaftet (vgl. z. B.: M. Beller et al., Chem. Rev. 98, 675f (1998) 675; R. Taube, 'Reaction with Nitrogen Compounds' in
10 B. Cornils und W. A. Hermann: 'Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds', VCH Weinheim, 1996, Seiten 507 bis 520, und E. Haak et al., Chemie in unserer Zeit (1999), 297 bis 303, insbesondere die Zusammenfassung auf S. 302):

15 aa) Die basisch heterogen katalysierte Addition von Aminen an Olefine an Metalloxiden gelingt nach Kakuno et al. (J. Catal. 85 (1984), Seite 509ff) mit primären und sekundären Alkylaminen und konjugierten Dienen wie Butadien oder Isopren; der allgemeine Einsatz von NH_3 oder Monoolefinen ist nicht beschrieben.

20

ab) Die schwach basisch katalysierte Addition von Aminen an Olefine mit Alkalialkoholat als Katalysator ist nach Beller et al. (Angew. Chem. 110 (1998), Seite 3571ff) erfolgreich im Falle von aromatisch konjugierten Aminen und Styrol als Olefinkomponente.
25 Im Falle von NH_3 bzw. Monoolefin als Edukt sind die Katalysatoren inaktiv.

ac) Bei der NaNH_2 - oder KNH_2 -katalysierten Addition von NH_3 an Olefine, wie sie z. B. in B.W. Howk et al., J. Am. Chem. Soc. 76
30 (1954), 1899-1902 und R.D. Closson et al., US-A-2,750,417 beschrieben ist, sind die Raum-Zeit-Ausbeuten an gewünschten Alkylaminen selbst bei hohen Temperaturen und Olefindrücken aufgrund der geringen Aktivität und Löslichkeit des Metallamids sehr klein.

35

ad) G.P. Pez (US-A-4,336,162 und US-A-4,302,603) beschreibt einen Lösungsansatz für dieses Problem durch den Wechsel zu den Rb- und Cs-Amiden oder die Verwendung eines Eutektikums von NaNH_2 und KNH_2 . Im ersten Fall verbietet sich die technische Realisierung
40 wegen des extrem hohen Katalysatorpreises, im zweiten Fall sind die Raum-Zeit-Ausbeuten an gewünschten Alkylaminen immer noch zu klein.

ae) Alkalimetallmonoalkylamide oder Alkalimetalldialkylamide sind
45 als starke Basen zwar für die Addition von Olefinen, wie z. B. Ethylen, an Amine mit ausreichenden Raum-Zeit-Ausbeuten einsetzbar, in Gegenwart von NH_3 findet jedoch sofortige Protolyse des

3

entsprechenden Alkalimetallalkylamids zu MNH_2 (M = Alkalimetall) statt. Dieses besitzt wiederum die bereits oben ausgeführten Nachteile.

- 5 Die Alkalimetallalkylamid-katalysierte Addition von Aminen an Olefine in Abwesenheit von NH_3 besitzt aber wiederum den Nachteil, dass statt dem preiswerten NH_3 teurere Amine als Edukte eingesetzt werden müssen.
- 10 b) An sauren Katalysatoren, wie z.B. Zeolithen, gelingt die Addition von NH_3 an Olefine, wobei Ammoniak in der Regel in hohem Überschuss bezogen auf das Olefin eingesetzt wird, nicht in jedem Fall mit so guten Selektivitäten und Ausbeuten für ein bestimmtes Alkylamin wie z. B. im Fall von Isobuten (siehe z. B.
- 15 DE-A-36 34 247).

- So fanden z. B. M. Deeba et al. in Zeolites 10 (1990), Seite 794ff, und in Chem. Ind. 40 (1990), Seite 241ff, bei der Umsetzung von Ethylen und NH_3 an Zeolithen und Gardner et al. in
- 20 EP-A-200 923 bei der Umsetzung von Ethylen und NH_3 in Gegenwart von NH_4I hauptsächlich Mono- neben geringen Mengen an Di- und sehr geringen Mengen an Triethylamin.

- Ein Ausweg wäre die Hydroaminierung von Olefinen mit NH_3 im Unter-
- 25 schuss, doch hier erreicht man bezogen auf das Olefin in der Regel schlechte Selektivitäten und erzeugt eine rasche Desaktivierung des Katalysators.

- Die Hydroaminierung von Olefinen mit sekundären Aminen in Gegen-
- 30 wart saurer Katalysatoren verläuft wiederum im allgemeinen in schlechteren Ausbeuten und mit schlechteren Selektivitäten als die entsprechende Hydroaminierung mit Ammoniak oder primären Aminen.

- 35 c) Die Übergangsmetallkomplex-katalysierte Hydroaminierung von Olefinen gelingt im allgemeinen nur mit sekundären Alkylaminen in guten Ausbeuten (z. B.: Brunet, Gazzetta Chimica Italiana, 127, 1997, Seiten 111 bis 118, Seite 112, linke Spalte).

- 40 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Überwindung der Nachteile des Stands der Technik ein alternatives, wirtschaftliches und flexibles Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen aufzufinden, das es ermöglicht, ein gewünschtes Alkylamin oder mehrere gewünschte Alkylamine mit hoher Raum-Zeit-
- 45 Ausbeute und Selektivität herzustellen.

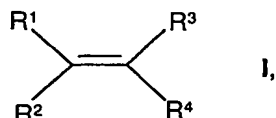
4

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in einer ersten Verfahrensstufe ein Olefin mit Ammoniak, einem primären Amin und/oder einem sekundären Amin unter hydroaminierenden Bedingungen umsetzt und anschließend das oder die erhaltene/n Hydroaminierungsprodukt/e in einer zweiten Verfahrensstufe unter umalkylierenden Bedingungen umsetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden in der Bilanz von den Einsatzstoffen Olefin und Ammoniak, primäres Amin und/oder sekundäres Amin nur Ammoniak und Olefin verbraucht, indem entsprechende Rückführströme an aus der ersten und/oder zweiten Verfahrensstufe erhaltenen Aminen in den Zulauf der ersten und/oder zweiten Verfahrensstufe eingestellt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Olefine oder Mischungen hiervon sind im allgemeinen Olefine der Formel

20



25

in der

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 Wasserstoff (H), C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_3 - bis C_{20} -Cycloalkyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkenyl, C_6 - bis C_{20} -Alkylcycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Cycloalkyl-alkyl, Aryl, C_7 - bis C_{20} -Alkylaryl und C_7 - bis C_{20} -Aralkyl bedeuten und

R^1 und R^3 zusätzlich gemeinsam eine C_2 - bis C_{12} -Alkylenkette bedeuten kann.

35

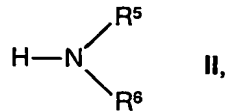
Beispiele für solche Olefine sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, 1-Octen, Isoocten, 1-Decen, Styrol, Stilben, Cyclopenten, Cyclohexen, Allen, 1,3-Butadien, Isopren und 4-Vinyl-1-cyclohexen.

40

Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare primäre und sekundäre Amine oder Mischungen hiervon sind im allgemeinen Amine der Formel

45

5



5

in der

10 R⁵ Wasserstoff (H), C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₃- bis C₂₀-Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Aminoalkyl, Monoalkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Aralkyl

und R⁶ C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₃- bis C₂₀-Cyclo-
15 alkyl, Alkoxyalkyl, Aminoalkyl, Monoalkylaminoalkyl, Dialkyl- aminoalkyl, Aralkyl bedeuten und

R⁵ und R⁶ gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte C₃- bis C₉-Alkylenkette, die durch ein O-, S- oder N-Heteroatom unter-
20 brochen sein kann, insbesondere gemeinsam eine -(CH₂)_j-X-(CH₂)_k- Gruppe, mit j und k = 1 bis 4 und X = CH₂, CHR⁷, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR⁷, mit R⁷ = H oder C₁- bis C₄-Alkyl, bedeuten kann.

25 Beispiele für solche primären Amine sind Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, tert.-Butylamin, n-Pentylamin, Cyclopentylamin, iso-Pentylamin, n-Hexylamin, Cyclohexylamin, n-Octylamin, n-Decylamin, 1-Phenyl-ethylamin, 2-Phenylethylamin, Allylamin, 2-Dimethylaminoethylamin
30 und 2-Methoxyethylamin.

Beispiele für sekundäre Amine gemäß Formel II sind Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Hexamethylenamin, Piperazin und Morpholin.

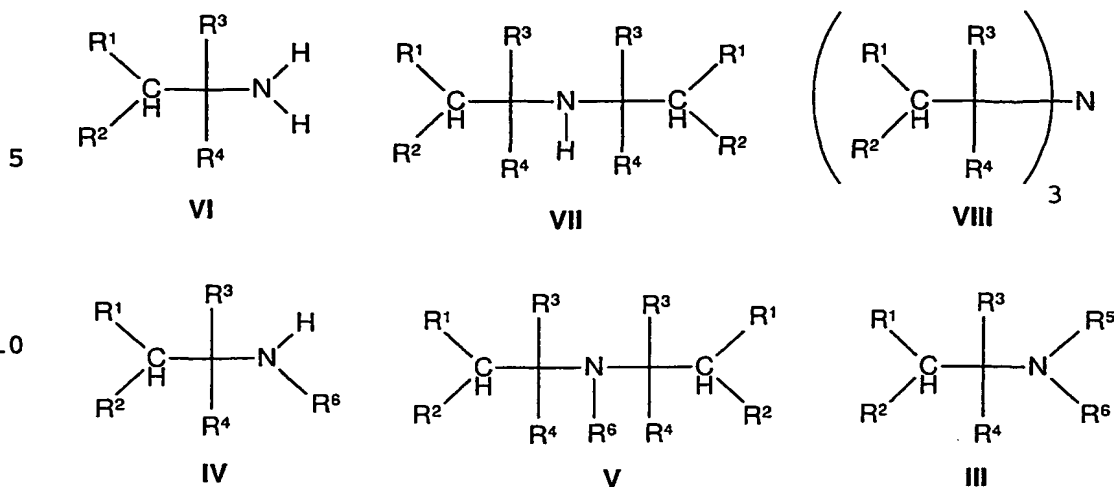
35

Bei den durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Alkyl-
aminen oder Mischungen davon handelt es sich im allgemeinen um
Alkylamine der Formeln

40

45

6



15

wobei R¹ bis R⁶ die oben genannten Bedeutungen besitzen.

Zur besseren Übersichtlichkeit des obigen Schemas wurden Regio-
isomere von V, VII und VIII (analog zu den in den noch folgenden
20 Reaktionsschemata dargestellten Regioisomeren Va und Vb) nicht
dargestellt, sind jedoch mit umfasst.

Falls man die Umalkylierung in der zweiten Verfahrensstufe an
25 einem hydrier- oder dehydrieraktiven Katalysator in Gegenwart von
H₂ durchführt, werden eventuelle ungesättigte Reste R¹ bis R⁶ ge-
gebenenfalls im gleichen Verfahrensschritt in die entsprechenden
gesättigten Reste überführt.

30 Beispiele für solche verfahrensgemäß hergestellte Alkylamine sind
Monoethylamin, Diethylamin, Triethylamin, n-Propylamin, Di-n-pro-
pylamin, Tri-n-propylamin, iso-Propylamin, Diisopropylamin, n-Bu-
tylamin, Di-n-butylamin, Tri-n-butylamin, iso-Butylamin, tert.-
Butylamin, n-Pentylamin, iso-Pentylamin, Cyclopentylamin, n-
35 Hexylamin, Cyclohexylamin, n-Octylamin, n-Decylamin, 2-Phenyl-
ethylamin, N-Ethyl-pyrrolidin, N-Ethyl-piperidin, N-Ethyl-hexame-
thylenamin, N-Ethyl-piperazin und N-Ethyl-morpholin.

Das Verfahren lässt sich wie folgt ausführen:

40

Erste Verfahrensstufe:

In der ersten Verfahrensstufe wird ein Olefin, insbesondere ein
Olefin der Formel I, mit Ammoniak, einem primären Amin und/oder
45 einem sekundären Amin, insbesondere Ammoniak, einem primären Amin

und/oder sekundärem Amin der Formeln II, unter hydroaminierenden Bedingungen umgesetzt.

Vorteilhafterweise können dem Zulauf für die erste Verfahrens-
 5 stufe auch Ammoniak und/oder Amine aus dem Reaktionsaustrag die-
 ser ersten Verfahrensstufe und/oder aus der zweiten Verfahrensstufe zu(rück)geführt werden.

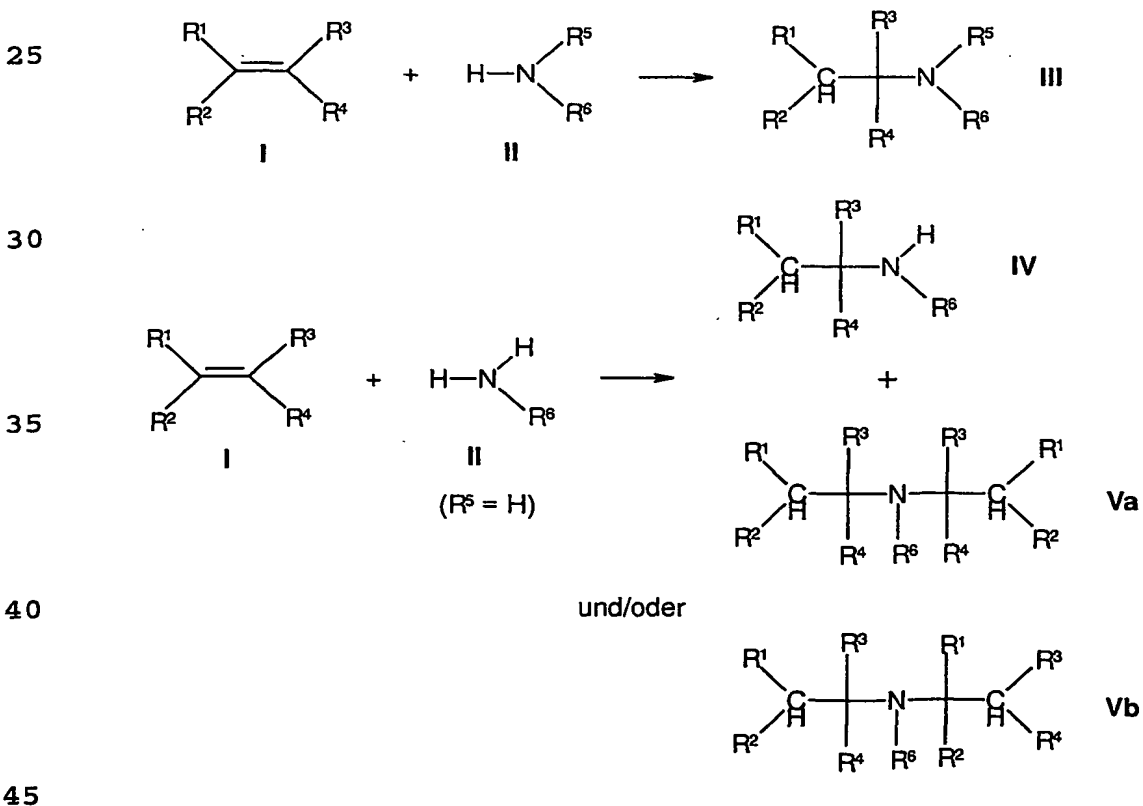
a)

10

Insbesondere wird in der ersten Verfahrensstufe ein Olefin, insbesondere ein Olefin der Formel I, mit einem primären Amin und/oder einem sekundären Amin, insbesondere einem primären Amin und/oder sekundärem Amin der Formeln II, ganz besonders einem sekun-
 15 dären Amin der Formel II, in Gegenwart eines Metallmonoalkylamids oder Metaldialkylamids oder Mischungen hiervon als Katalysator unter hydroaminierenden Bedingungen umgesetzt.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen gemäß dem folgenden Reaktions-
 20 onsschema.

Reaktionsschema 1



Vereinfachend für obiges Schema wurde angenommen, dass im Falle von ungesättigten Resten R^1 bis R^4 in I die resultierende olefinische Doppelbindung weder in α - noch in β -Position zum Stickstoff in III, IV oder V zu liegen kommt. In Wirklichkeit
 5 kann jedoch unter den basischen Bedingungen in der ersten Verfahrensstufe durchaus Doppelbindungsisomerisierung auftreten.

Ganz besonders bevorzugte Olefine I sind Ethen (R^1, R^2, R^3 und $R^4 = H$), 1,3-Butadien (R^1, R^3 und $R^4 = H$ und $R^2 = CH=CH_2$) und Propen
 10 ($R^1, R^2, R^3 = H$ und $R^4 = CH_3$).

Ganz besonders bevorzugte Amine sind Mono- und Dialkylamine wie Monoethylamin, Diethylamin, n-Butylamin, Di-n-Butylamin und Isopropylamin.

15

Hydroaminierungsprodukte ausgehend von Ethen und Monoethylamin sind Di- und/oder Triethylamin, ausgehend von Ethen und Diethylamin: Triethylamin, ausgehend von Isopropylamin und Propen: Diisopropylamin, ausgehend von 1,3-Butadien und n-Butylamin:

20 Butenyl-n-butylamine und ausgehend von Isopren und Isopentylamin: Isopentyl-methylbutenylamine.

Metalldialkylamide sind gegenüber Metallmonoalkylamiden als Katalysatoren bevorzugt.

25

Die Metallmonoalkylamide und Metalldialkylamide besitzen im allgemeinen die Formel MNR^7R^8 ($M =$ einwertiges Metall), $M(NR^7R^8)_2$ ($M =$ zweiwertiges Metall), $M(NR^7R^8)_3$ ($M =$ dreiwertiges Metall) oder $M(NR^7R^8)_4$ ($M =$ vierwertiges Metall), wobei

30

R^7 die Bedeutungen gemäß dem Rest R^5 und R^8 die Bedeutungen gemäß dem Rest R^6 hat und R^7 und R^8 auch gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte C_3 - bis C_9 -Alkylenkette, die durch ein O-, S- oder N-Heteroatom unterbrochen sein kann (wie für R^5 und R^6 definiert),
 35 insbesondere gemeinsam eine $-(CH_2)_j-X-(CH_2)_k$ -Gruppe (wie für R^5 und R^6 definiert), bedeuten kann (siehe oben).

Besonders bevorzugt besitzen die Metallmonoalkylamide und Metalldialkylamide die Formel MNR^5R^6 , $M(NR^5R^6)_2$, $M(NR^5R^6)_3$ oder $M(NR^5R^6)_4$,
 40 in der demnach die Reste R denjenigen des eingesetzten primären und/oder sekundären Amins entsprechen.

Als Metallkomponente (M) in den Metallmonoalkylamid- und Metalldialkylamid-Katalysatoren sind Metalle der Gruppen IA, IIA, IIIB
 45 und IVB (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La oder ein

Lanthanidelement, Ti, Zr oder Hf), insbesondere Li, Na, Mg, Ca und K, ganz besonders Na und K, bevorzugt.

Beispiele für solche Metallalkylamide sind NaHNET, NaNET₂, KHNET, 5 KNET₂, LiHNET, LiNET₂, LiN(iso-C₃H₇)₂, NaN(iso-C₃H₇)₂, NaN(n-C₄H₉)₂, NaHN(iso-C₃H₇), NaHN(iso-Pentyl), Mg(NEt₂)₂, Ca(NPr₂)₂ und Zr(NEt₂)₄.

Bei der Hydroaminierung von Ethen mit Monoethylamin und/oder 10 Diethylamin sind NaNET₂ und KNET₂ besonders bevorzugt.

Bei der Hydroaminierung von Di-n-butylamin mit Butadien sind NaN(nBu)₂ und KN(nBu)₂, bei der von n-Butylamin mit Butadien NaHNNBu und KHNNBu besonders bevorzugt.

15

Die Herstellung dieser Metallmonoalkylamide und Metalledialkylamide erfolgt wie in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Band XI/2 (Stickstoffverbindungen II und III), Verlag Thieme, Stuttgart, S. 182ff, in US-A-4,595,779, WO 93/14061, 20 DE-A-21 17 970, DRP 615,468, GB-A-742 790, DE-A-26 13 113, US-A-2,750,417, J. Wollensak, Org. Synth. 43 (1963), Seite 45ff, oder C.A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95(3) (1973), Seite 982ff, beschrieben durch Umsetzung von Metall mit dem entsprechenden Amin in Gegenwart einer ungesättigten Verbindung wie z.B. Butadien, 25 Isopren, Naphthalin, Pyridin oder Styrol, durch Umsetzung eines Metallamids oder -hydrids mit dem entsprechenden Amin oder durch Umsetzung einer Organometallverbindung, wie z. B. n-BuLi, MeLi, PhNa, Et₂Mg oder Et₄Zr, mit dem entsprechenden Amin.

30 Die Umsetzung des Olefins mit dem Amin in Gegenwart des Metallalkylamids (erste Verfahrensstufe) kann z. B. wie in G.P. Pez et al., Pure & Appl. Chem. 57(12), 1917-26 (1985), R.D. Closson et al., J. Org. Chem. 22 (1957), 646-9, G.M. Whitman et al., US-A-2,501,556), D. Steinborn et al., Z. Chem. 29 (1989), 333-4, 35 D. Steinborn et al., Z. Chem. 26 (1986) 349-59 und H. Lehmkuhl et al., J. Organomet. Chem. 55 (1973), 215-20 beschrieben erfolgen. Die Umsetzung des Olefins mit dem Amin in Gegenwart des Metallalkylamids kann auch in Gegenwart geringer Mengen von Ammoniak (kleiner 1 Mol% bezogen auf das/die eingesetzte/n Amine) durchgeführt 40 werden (vergl. DE-A-21 17 970).

Die Herstellung des Metallalkylamids und die katalytische Hydroaminierung des Olefins kann auch in einer "Eintopfsynthese", d.h. simultan durchgeführt werden.

45

10

Man setzt dabei z. B. BuLi, C₂H₄ und Diethylamin oder Na, Diethylamin, C₂H₄ und wenig Butadien als Reaktionsmischung ein.

Besitzt das zu hydroaminierende Olefin konjugierte Doppelbindungen, wie z. B. Butadien, Isopren oder auch Styrol, so wird die Synthese bevorzugt als "Eintopfsynthese" ausgeführt.

Das Metallalkylamid kann während der Reaktion durch β -Eliminierung oder Einwirkung von H₂ wie in DE-A-26 13 113 beschrieben in Metallhydrid umgewandelt werden; im Falle der β -Eliminierung entsteht dabei parallel ein Imin. Dieses kann unter Einwirkung von primärem oder sekundärem Amin nach DE-A-26 13 113, C.A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95(3) (1973), 982ff oder C.A. Brown, Synthesis (1978), 754ff, wieder in Metallalkylamid und H₂ umgewandelt werden, so dass das Metallhydrid als eine Art "Ruheform" des Metallalkylamids angesehen werden kann und daher im Sinne der vorliegenden Erfindung mit dem Metallalkylamid gleichzusetzen ist.

Weiter können Komplexbildner als Lösungsmittel sowohl bei der Katalysatorherstellung als auch bei der Reaktion zugegen sein.

So beschreiben z. B. J.F. Remenar (J. Am. Chem. Soc. 120 (1988), 4081ff), H. Lehmkuhl et al. (J. Organomet. Chem. 55 (1973), 215ff) und D. Steinborn et al. (Z. Chem. 29 (1989), 333ff) die Verwendung von N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N''-Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N',N'-Tetramethylcyclohexandiamin und Tetrahydrofuran als Komplexbildner.

Des weiteren können Amine mit mehreren aminischen N-Atomen pro Molekül, wie z. B. N,N,N',N'-Tetraethylethyldiamin, N-permethyliertes bzw. N-perethyliertes Triethylentetramin bis hin zu N-permethyliertem bzw. N-perethyliertem Polyimin mit Molmassen bis 500.000 Dalton, Ether und Polyether, wie z.B. Diglyme, Triglyme und die entsprechenden Homologen, endgruppenverschlossene Polyole — z. B. PEG, PPG, Poly-THF —, und Komplexbildner mit aminischen N- und etherischen O-Atomen im Molekül, wie z. B. 3-Methoxyethylamin, 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin oder N,N,N',N'-Tetramethyldiaminodiethylether, zugegen sein.

Man geht dabei in der Regel so vor, dass man den Katalysator (oder das entsprechende Metallhydrid oder die entsprechende Organometallverbindung (z. B. n-BuLi) als Katalysator'vorläufer') in einem primären und/oder sekundären Amin, besonders bevorzugt in einem sekundären Amin, löst oder suspendiert. Bevorzugt verwendet man dabei als Lösungsmittel das Amingemisch welches

11

sich aus dem Feed der ersten Verfahrensstufe und den Produkten der Hydroaminierung automatisch einstellt.

Der Katalysator kann als Lösung, als Suspension oder geträgert auf einem typischen Katalysatorträger wie z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Aktivkohle, MgO , MgAl_2O_4 vorliegen. Bevorzugt liegt der Katalysator als Lösung oder Suspension, besonders bevorzugt als Lösung vor.

- 10 Die Hydroaminierung des Olefins kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

Im ersten Fall wird das Olefin zu Katalysator und Amin gegeben und umgesetzt. Im zweiten Fall wird das Olefin zur Reaktionsmischung dosiert. Im dritten Fall werden Katalysator, Amin und Olefin kontinuierlich zudosiert.

Bevorzugt ist ein molares Verhältnis Olefin:sekundärem Amin von 3:1 bis 1:10, besonders bevorzugt ist 1:1 bis 1:2.

20

Bevorzugt ist ein Verhältnis Olefin:primärem Amin von 6:1 bis 1:5, besonders bevorzugt ist 2:1 bis 1:1.

- 25 Die Reaktion findet bevorzugt unter Rühren bei 0 bis 250 °C, insbesondere bei 20 bis 150 °C und besonders bevorzugt bei 40 bis 120 °C statt.

- 30 Die Reaktion kann unter dem sich unter den gewählten Bedingungen ergebenden Druck (Eigendruck) durchgeführt werden. Im allgemeinen beträgt der Überdruck bei der Reaktionsdurchführung 0 bis 200 bar, insbesondere 2 bis 100 bar, ganz besonders 3 bis 30 bar.

- 35 Als Reaktoren kommen alle typischen Reaktionsapparate in Frage, z. B. Rührkessel, Schlaufenreaktoren, Blasensäulen, gepackte Blasensäulen, kaskadierte Blasensäulen und Rührkolonnen.

Nach der Reaktion wird das Produkt z. B. durch Destillation, Rektifikation, Filtration, Membranfiltration, Wasserwäsche oder Adsorption vom Katalysator getrennt.

40

Nichtprotolysierter Katalysator (Metallalkylamid oder Metallhydrid) kann anschließend zurückgeführt werden.

45

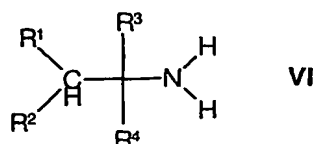
b)

Insbesondere wird alternativ wird in der ersten Verfahrensstufe wird ein Olefin, insbesondere ein Olefin der Formel I, mit 5 Ammoniak und/oder einem primären Amin, insbesondere Ammoniak und/oder einem primären Amin der Formel II, in Gegenwart einer anorganischen Festkörpersäure als Katalysator oder Mischungen hiervon unter hydroaminierenden Bedingungen umgesetzt.

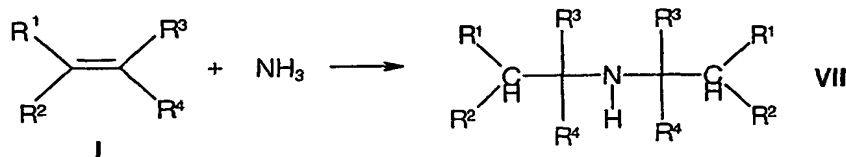
10 Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen gemäß dem folgenden Reaktionsschema.

Reaktionsschema 2

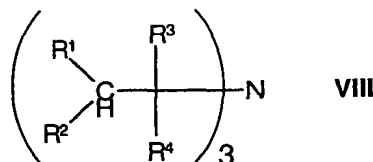
15



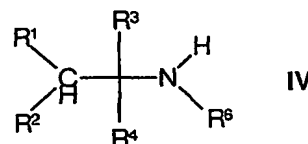
20



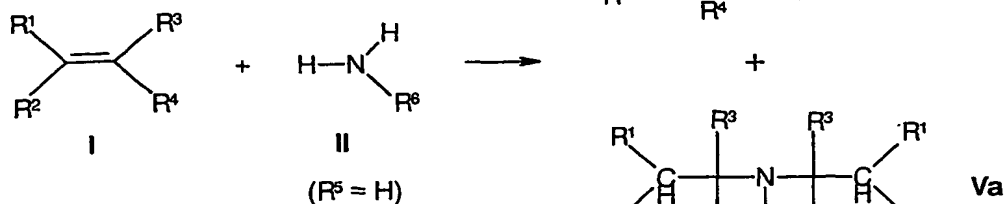
25



30



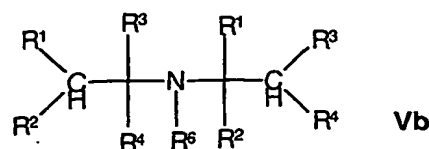
35



40

und/oder

45



13

Vereinfachend wurde hier angenommen, dass im Falle von ungesättigten Resten R^1 bis R^4 in I die resultierende olefinische Doppelbindung weder in α - noch in β -Position zum Stickstoff in IV, V, VI, VII oder VIII zu liegen kommt. In Wirklichkeit kann
5 jedoch unter den sauren Bedingungen der ersten Verfahrensstufe durchaus Doppelbindungsisomerisierung auftreten.

Zur besseren Übersichtlichkeit des obigen Schemas wurden Regioisomere von VII und VIII analog zu den Regioisomeren Va und Vb
10 nicht dargestellt, sind jedoch mit umfasst.

Ganz besonders bevorzugte Olefine I sind Ethen (R^1, R^2, R^3 und $R^4 = H$), Propen (R^1, R^2 und $R^4 = H$ und $R^3 = CH_3$), 1- und 2-Buten (R^1, R^2 und $R^4 = H$ und $R^3 = C_2H_5$ bzw. R^1 und $R^3 = H$ und R^2 und $R^4 = CH_3$),
15 1,3-Butadien (R^1, R^3 und $R^4 = H$ und $R^2 = CH=CH_2$) und iso-Buten (R^3 und $R^4 = CH_3, R^1$ und $R^2 = H$).

Besonders bevorzugte Amine sind NH_3 und Monoalkylamine, besonders bevorzugt sind NH_3 , Monoethylamin, n-Butylamin und Isopropylamin,
20 ganz besonders bevorzugt ist NH_3 .

Hydroaminierungsprodukte ausgehend von Ethen und Ammoniak sind hauptsächlich Mono-, wenig Di- und sehr wenig Triethylamin, ausgehend von Ethen und Monoethylamin: hauptsächlich Di- und wenig
25 Triethylamin, ausgehend von iso-Buten und Ammoniak: tert.-Butylamin, ausgehend von 1,3-Butadien und Ammoniak: 1-Amino-2-buten und/oder 2-Amino-3-buten, ausgehend von Propen und Ammoniak: iso-Propylamin und ausgehend von Butenen und Ammoniak: 2-Butylamin.

30 Die als Katalysator eingesetzte anorganische Festkörpersäure ist dadurch definiert, dass sie

(1.) mehr als 50 $\mu\text{mol/g}$ saure Zentren bei einem pKs-Wert kleiner 3,3 besitzt und

35

(2.) bis mindestens 400 °C thermisch stabil ist.

Die Zahl der sauren Zentren wird dabei nach der Methode der Hammett-Titration mit Dimethylgelb [CAS-No. 60-11-7] als Indikator und n-Butylamin als Sonde gemäß H.A. Benesi und B.H.C. Winquist in Adv. Catal., Vol. 27, Academic Press 1978, S. 100ff, bestimmt.
40

Beispiele für solche anorganischen Festkörpersäuren sind Zeolithe und Alumosilikate; Aluminiumphosphate bzw. Silica-Alumophosphate, gemischte saure Metalloxide und saure Metalloxide mit hoher Ober-
45

19

Ganz besonders bevorzugte Olefine I sind Ethen (R^1, R^2, R^3 und $R^4 = H$), Propen (R^1, R^2 und $R^3 = H$ und $R^4 = CH_3$) und 1,3-Butadien (R^1, R^3 und $R^4 = H$ und $R^2 = CH=CH_2$).

- 5 Neben Ammoniak sind ganz besonders bevorzugte Amine Mono- und Dialkylamine wie Monomethylamin, Dimethylamin, Monoethylamin, Diethylamin, n-Butylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin und Di-n-butylamin.
- 10 Hydroaminierungsprodukte ausgehend von Ethen und Ammoniak sind Mono-, Di- und/oder Triethylamin, ausgehend von Ethen und Monoethylamin: Di- und/oder Triethylamin, ausgehend von iso-Buten und Ammoniak: tert.-Butylamin, ausgehend von 1,3-Butadien und Ammoniak: 1-Amino-3-buten und/oder 2-Amino-3-buten, ausgehend von
- 15 1,3-Butadien und n-Butylamin: (2-Butenyl)-n-butylamin und/oder (3-Butenyl)-n-butylamin und ausgehend von Propylen und Isopropylamin: Diisopropylamin.

- Bei der als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexver-
- 20 bindung handelt es sich im allgemeinen um eine Komplexverbindung eines Metalls der Gruppe IIIB, IVB oder VIII des Periodensystems.

- Beispiele hierfür sind die in US-A-3,758,586 beschriebenen Verbindungen des Rhodiums oder Iridiums, wie (Cycloocta-
- 25 dien) $_2$ RhCl $_2$, RhCl $_3$, RhBr $_3$ und IrCl $_3$, für die Addition von sekundären aliphatischen Aminen an Ethylen zu aliphatischen tertiären Aminen,

- die in US-A-4,454,321 beschriebenen Verbindungen des Rutheniums
- 30 und Eisens, wie RuCl $_3 \cdot xH_2O$, Ru(cyclopentadienyl) $_2$, [Ru(NH $_3$) $_4$ (OH)Cl]Cl \cdot 2 H $_2$ O, Fe(CO) $_5$, Fe $_2$ (CO) $_9$, H $_2$ Fe(CO) $_4$, Fe(butadien)(CO) $_3$, Fe(CO) $_5$ / Tri-n-butylphosphin, Fe(CO) $_5$ / Triphenylphosphit, für die Addition von Ammoniak, primärer Amine oder sekundärer Amine an Olefine, wie z. B. Ethen,

- 35 die im Übersichtsartikel von Th.E. Müller und M. Beller in Chem. Rev. 1998, Vol. 98, No. 2, Seiten 675 bis 703, auf den Seiten 679 bis 680 zitierten Verbindungen des Platins und Palladiums, wie PtX $_4^{2-}$ (X = Cl $^-$, Br $^-$), für die Hydroaminierung von Olefinen,

- 40 die im o. g. Übersichtsartikel von Th.E. Müller und M. Beller auf den Seiten 681 bis 684 zitierten Verbindungen des Lanthans, Neodymiums, Samariums und Lutetiums, wie Cp $_2$ Ln-E (Cp * = Pentamethylcyclopentadienyl oder Tetramethylcyclopentadienyl mit Brücke zum
- 45 zweiten Tetramethylcyclopentadienylligand, Ln = La, Nd, Sm oder Lu, E = H, CH(SiMe $_3$) $_2$ oder N(SiMe $_3$) $_2$), für die Hydroaminierung

20

(insbesondere die intramolekulare Hydroaminierung) von Olefinen und

die im o. g. Übersichtsartikel von Th.E. Müller und M. Beller auf 5 den Seiten 684 bis 686 zitierten Verbindungen des Platins, Rutheniums, Hafniums, Zirkoniums, Iridiums und Tantals, wie $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})(\text{NHPh})$, $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PEt}_3)_2$ und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})[\text{N}(\text{t-Bu})(\text{SiHMe}_2)]$, für die Hydroaminierung von Olefinen.

- 10 Die Umsetzung des Olefins mit dem Ammoniak und/oder dem Amin kann z. B. wie in der oben genannten Literatur beschrieben erfolgen.

Die Reaktion kann kontinuierlich, in Batch-Fahrweise oder in Semi-Batch-Fahrweise betrieben werden.

15

Bei den Batch-Fahrweisen wird der Katalysator zusammen mit dem Amin vorgelegt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das Olefin aufgedrückt. Nach Absinken des Drucks (Maß für die Reaktion) wird das Produkt bzw. Produktgemisch abdestilliert.

20

Überschüssiges Olefin sowie nicht abreagiertes Amin können zurückgeführt werden.

- Bei der Batch-Fahrweise kann der Katalysator zusammen mit dem 25 Produktgemisch über Sumpf aus dem Reaktor gefahren werden und separat aufgearbeitet werden.

Die Reaktion kann in einem Rührkessel durchgeführt werden.

- 30 Bei kontinuierlicher Fahrweise kann die Reaktion in einer Blasen-säule durchgeführt werden. Hierbei wird das Olefin von unten durch das Gemisch aus Katalysator und Produktlösung geblasen. Die Lösung kann dann destillativ vom Katalysator entfernt oder der Katalysator kann mittels Membran aus der Produktlösung entfernt 35 werden. Alternativ braucht der Katalysator nicht entfernt zu werden, sondern kann direkt in die Aufarbeitung bzw. in den nächsten Verfahrensschritt gegeben werden, sofern er dort nicht stört.

Zweite Verfahrensstufe:

40

Das oder die in der ersten Verfahrensstufe erhaltene/n Hydroaminierungsprodukt/e wird/werden anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe unter umalkylierenden Bedingungen umgesetzt.

45

21

Bevorzugt wird/werden das oder die in der ersten Verfahrensstufe erhaltene/n Hydroaminierungsprodukt/e anschließend in der zweiten Verfahrensstufe

- 5 d) in Gegenwart eines Umalkylierungskatalysators oder,
- e) in Gegenwart von Wasserstoff und eines umalkylierenden Hydrier- oder Dehydrierkatalysators
- 10 bei Temperaturen von 80 bis 400 °C umgesetzt.
- Der Reaktionsaustrag aus der ersten Verfahrensstufe enthält Hydroaminierungsprodukte, entsprechend des/der jeweils eingesetzten Olefins/Olefine und Amins/Amine und der jeweils gewählten
- 15 hydroaminierenden Bedingungen (siehe oben). Diese Hydroaminierungsprodukte weisen im allgemeinen die Formeln III, IV, V, VI, VII und/oder VIII (siehe obige Reaktionsschemata 1 und 2 und die dazugehörigen Anmerkungen) auf.
- 20 Der Reaktionsaustrag aus der ersten Verfahrensstufe kann, in der Regel nach Abtrennung des Katalysators (wie jeweils oben beschrieben), direkt in die zweite Verfahrensstufe eingesetzt werden.
- 25 Aus dem Reaktionsaustrag der ersten Verfahrensstufe kann/können jedoch auch zunächst das oder die für die zweite Verfahrensstufe gewünschte/n Hydroaminierungsprodukt/e (wie jeweils oben beschrieben) abgetrennt und danach in die zweite Verfahrensstufe eingesetzt werden.
- 30 Vorteilhafterweise können dem Zulauf für die zweite Verfahrensstufe auch Ammoniak und/oder Amine zugeführt, und/oder Ammoniak und/oder Amine aus dem Reaktionsaustrag dieser zweiten Verfahrensstufe zu(rück)geführt werden.
- 35 Die Umsetzung des/der in der ersten Verfahrensstufe erhaltenen Hydroaminierungsprodukts/-produkte in der zweiten Verfahrensstufe unter umalkylierenden Bedingungen kann z. B. wie in Houben Weyl Band XI/1, Stickstoffverbindungen II, 1957, Georg Thieme Verlag
- 40 Stuttgart, S. 248 - 261, beschrieben erfolgen.

Demnach kann die Aminumalkylierung („Amintausch“) in Gegenwart von Umalkylierungskatalysatoren wie Säuren, Zeolithen (wie ab Seite 14, Zeile 4, beschrieben), Metallsalzen, Iod, Dehydratati-

45 onskatalysatoren, Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren oder auch in Abwesenheit von Katalysatoren durchgeführt werden.

22

Als Umalkylierungskatalysator geeignete Säuren sind z. B. Halogenwasserstoffsäuren (wie HCl), Phosphorsäure, Sulfanilsäure oder Sulfonsäuren (wie p-Toluolsulfonsäure).

- 5 Als Umalkylierungskatalysator geeignete Metallsalze sind z. B. Zink- oder Eisenhalogenide, wie Zinkchlorid, Eisen(II)chlorid oder Eisen(III)chlorid.

- Als Umalkylierungskatalysator geeignete Dehydratationskatalysatoren sind z. B. Mangan(II)oxid/Aktivkohle, Aluminiumsilikate, Al_2O_3 , TiO_2 oder ZrO_2 .

Als Umalkylierungskatalysator bevorzugt sind Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren.

15

Dabei ist zur Aufrechterhaltung der katalytischen Aktivität die Anwesenheit von Wasserstoff vorteilhaft. Alternativ kann der Hydrier- oder Dehydrierkatalysator in regelmäßigen Abständen mit H_2 reduktiv von Belägen befreit werden.

20

- Als Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren sind Katalysatoren, die als katalytisch aktive Bestandteile Elemente, ausgewählt aus der Gruppe Kupfer, Silber, Gold, Eisen, Cobalt, Nickel, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Chrom, Molybdän und Wolfram, jeweils in metallischer Form (Oxidationsstufe 0) oder in Form von Verbindungen wie z. B. Oxiden, die unter den Verfahrensbedingungen zum entsprechenden Metall reduziert werden, enthalten, besonders geeignet.

- 30 Die katalytisch aktiven Bestandteile Kupfer, Silber, Gold, Eisen, Cobalt, Nickel, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram sind im allgemeinen insgesamt in Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 60 Gew.-%, berechnet
35 als Metall in der Oxidationsstufe 0, in der katalytisch aktiven Masse des Katalysators enthalten.

- Bevorzugt sind Katalysatoren, die als katalytisch aktive Bestandteile Elemente, ausgewählt aus der Gruppe Kupfer, Silber, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Chrom und Molybdän, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Kupfer, Cobalt, Nickel, jeweils in metallischer Form (Oxidationsstufe 0) oder in Form von Verbindungen wie z. B. Oxiden, die unter den Verfahrensbedingungen zum entsprechenden Metall reduziert werden, enthalten.
45 ten.

23

Mehr bevorzugt sind Katalysatoren, die die katalytisch aktiven Bestandteile Kupfer, Silber, Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und/oder Platin und ein Trägermaterial, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Aluminium-oxid, Zirkoniumdioxid, Titandioxid, Kohlenstoff und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Siliziums, enthalten.

Die katalytisch aktive Masse dieser im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten Katalysatoren enthält die katalytisch aktiven Bestandteile Kupfer, Silber, Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und/oder Platin im allgemeinen insgesamt in Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 60 Gew.-%, berechnet als Metall in der Oxidationsstufe 0.

Weiterhin enthält die katalytisch aktive Masse dieser bevorzugt eingesetzten Katalysatoren die Trägermaterialien Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2), Kohlenstoff und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Siliziums, berechnet als SiO_2 , im allgemeinen insgesamt in Mengen von 20 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 99,9 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind Katalysatoren mit den Aktivkomponenten Cu, Co, Ni und/oder Pd, insbesondere Cu, Co und/oder Ni. Diese können als Vollkontakte oder als Trägerkatalysatoren verwendet werden.

Ganz besonders bevorzugt werden Cu-haltige Katalysatoren, die wie erfindungsgemäß erkannt wurde, wegen ihrer vergleichsweise geringen Ethan- bzw. Methanbildung selektiver sind.

Beispiele hierfür sind Kupferlegierungen, metallisches Kupfer, z. B. in Form von Kupfernetz, und Cu-Katalysatoren mit einem Cu-Gehalt von 2 bis 70 Gew.-% Cu, berechnet als CuO, auf einem Träger, bevorzugt mit 10 bis 55 Gew.-% Cu, berechnet als CuO, auf einem Träger. Trägermaterialien können bevorzugt Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2), Kohlenstoff und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Siliziums sein.

Beispielsweise können in der EP-A-382 049 offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, CuO, und jeweils 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, CoO und NiO enthält, beispielsweise die in loc. cit. auf Seite 6 be-

24

schriebenen Katalysatoren mit der Zusammensetzung 76 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO_2 , 4 Gew.-% Cu, berechnet als CuO, 10 Gew.-% Co, berechnet als CoO, und 10 Gew.-% Ni, berechnet als NiO, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

5

Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren die in der EP-A-963 975 offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

10 22 bis 40 Gew.-% ZrO_2 ,

1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

15 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei das molare Ni : Cu-Verhältnis größer 1 ist,

20 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO,

0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al_2O_3 bzw. MnO_2 ,

25 und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 17, offenbarte Katalysator A mit der Zusammensetzung 33 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO_2 , 28 Gew.-% Ni, berechnet als NiO, 11 Gew.-% Cu, berechnet als CuO und 28 Gew.-% Co, berechnet als CoO, eingesetzt werden.

30

Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren in der EP-A-514 692 offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 5 bis 100 Gew.-% eines Oxides von Kupfer und Nickel im Atomverhältnis von 1 : 1 bis
35 10 : 1, bevorzugt von 2 : 1 bis 5 : 1, und Zirkon- und/oder Aluminiumoxid enthält, insbesondere die in loc. cit. auf Seite 3, Zeilen 20 bis 30, offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 20 bis 80, besonders 40 bis 70, Gew.-% Al_2O_3 und/oder ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-%
40 CuO, 1 bis 30 Gew.-% NiO und 1 bis 30 Gew.-% CoO enthält, eingesetzt werden.

Bevorzugt können in der DE-A-19 53 263 offenbarte Katalysatoren enthaltend Kobalt, Nickel und Kupfer und Aluminiumoxid und/oder
45 Siliciumdioxid mit einem Metallgehalt von 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei die Katalysatoren, berechnet auf den Metallgehalt, 70 bis

25

95 Gew.-% einer Mischung aus Kobalt und Nickel und 5 bis 30 Gew.-% Kupfer enthalten und wobei das Gewichtsverhältnis von Kobalt zu Nickel 4 : 1 bis 1 : 4, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2, beträgt,

5

die in EP-A-696 572 offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-% ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO , 30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige

- 10 Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO , 0,1 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO_3 , und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al_2O_3 bzw. MnO_2 , enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 8, offenbarte Katalysator
- 15 mit der Zusammensetzung 31,5 Gew.-% ZrO_2 , 50 Gew.-% NiO , 17 Gew.-% CuO und 1,5 Gew.-% MoO_3 ,

die in EP-A-284 919 offenbarten Katalysatoren der allgemeinen Formel $\text{M}_x\text{Mg}_y(\text{SiO}_2)_n\text{H}_2\text{O}$, worin M ein zweiwertiges, reduzierbares

- 20 Metallatom aus der Gruppe Cu, Fe, Co und Ni, x und y Zahlen sind, die zusammen den Wert 1,5 erreichen können, und n nach Trocknung ausgedrückt in Gew.-% zwischen 0 und 80 liegt, beispielsweise der in loc. cit im Beispiel beschriebene Katalysator enthaltend 35 % CuO , 9 % MgO und 38 % SiO_2 und der in EP-A-863 140 auf Seite 3
- 25 beschriebene Katalysator enthaltend 45 bis 47 Gew.-% CuO , Magnesiumsilikat aus etwa 15 bis 17 Gew.-% MgO und 35 bis 36 Gew.-% SiO_2 , etwa 0,9 Gew.-% Cr_2O_3 , etwa 1 Gew.-% BaO und etwa 0,6 Gew.-% ZnO ,

- 30 die in DE-A-24 45 303 offenbarten Katalysatoren, die durch Temperung eines basischen Kupfer und Aluminium enthaltenen Carbonats der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_m\text{Al}_6(\text{CO}_3)_{0,5m}\text{O}_3(\text{OH})_{m+12}$, wobei m einen beliebigen, auch nicht ganzzahligen, Wert zwischen 2 und 6 bedeutet, bei einer Temperatur von 350 bis 700 °C erhältlich
- 35 sind, beispielsweise der in loc. cit., Beispiel 1, offenbarte kupferhaltige Fällkatalysator, der durch Behandlung einer Lösung von Kupfernitrat und Aluminiumnitrat mit Natriumbicarbonat und anschließendem Waschen, Trocknen und Tempern des Präzipitats hergestellt wird, und

40

- die in WO 95/32171 und EP-A-816 350 offenbarten Trägerkatalysatoren enthaltend 5 bis 50, bevorzugt 15 bis 40, Gew.-% Kupfer, berechnet als CuO , 50 bis 95, bevorzugt 60 bis 85, Gew.-% Silicium, berechnet als SiO_2 , 0 bis 20 Gew.-% Magnesium, berechnet
- 45 als MgO , 0 bis 5 Gew.-% Barium, berechnet als BaO , 0 bis 5 Gew.-% Zink, berechnet als ZnO , und 0 bis 5 Gew.-% Chrom, berechnet als Cr_2O_3 , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten

Katalysators, beispielsweise der in EP-A-816 350, Seite 5, offenbarte Katalysator enthaltend 30 Gew.-% CuO und 70 Gew.-% SiO₂,

erfindungsgemäß eingesetzt werden.

5

Die im erfindungsgemäßen Verfahren als Umalkylierungskatalysator verwendeten Hydrier- oder Dehydrierkatalysatoren können nach den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren hergestellt und teilweise auch kommerziell erhalten werden.

10

Bei der Herstellung von Trägerkatalysatoren existieren bezüglich der Aufbringungsmethode der Aktivkomponenten, wie z. B. Nickel, Cobalt und/oder Kupfer und gegebenenfalls weitere Komponenten, auf das verwendete Trägermaterial keinerlei Beschränkungen.

15

Insbesondere kommen folgende Aufbringungsmethoden in Betracht:

a) Tränkung

20 Aufbringung eine Metallsalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen auf einen vorgefertigten anorganischen Träger. Der Träger wird im Anschluß an die Tränkung getrocknet und ggf. calciniert.

25 a1) Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der der Träger entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.

30 a2) Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und ggf. zu calcinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn der Träger mit einer größeren Metallmenge beaufschlagt werden soll.

35

a3) Bevorzugt wird das anorganische Trägermaterial bei der Tränkung als vorgeformte Masse eingesetzt, beispielsweise als Pulver, Kugeln, Stränge oder Tabletten. Besonders bevorzugt wird der Einsatz als Pulver.

40

a4) Als Lösungsmittel der Metallsalze wird bevorzugt konzentrierter wässriger Ammoniak eingesetzt.

45 a5) Die Einbringung von Promotoren kann in einem Schritt analog a1) durch Tränkung mit einer entsprechend metallhaltigen Tränklösung, z. B. kupfer-, cobalt- und/oder nickelhaltigen Tränklösung, und promotorhaltigen Tränklösung oder mehrstufig

analog a2) durch wechselweise Tränkung mit metallhaltiger Tränklösung und promotorhaltiger Tränklösung erfolgen.

b) Fällung

5

Fällung einer Metallsalzlösung auf einen vorgefertigten, inerten, anorganischen Träger. Dieser liegt in einer besonders bevorzugten Ausführungsform als Pulver in einer wässrigen Suspension vor.

10

b1) In einer Ausführungsform (i) wird eine Metallsalzlösung, bevorzugt mit Sodalösung, gefällt. Als Vorlage wird eine wässrige Suspension des Trägermaterials verwendet.

15

b2) In einer weiteren Ausführungsform (ii) kann der Fällkatalysator in einem Zwei-Stufen-Prozess hergestellt werden. Dabei wird in einer ersten Stufe ein Pulver gemäß den Angaben aus a) hergestellt und getrocknet. Dieses Pulver wird in eine wäßrige Suspension überführt und als Vorlage äquivalent zu der in Ausführungsform (i) beschriebenen eingesetzt.

20

b3) Die Einbringung von Promotoren kann in einem Schritt analog b1) durch Fällung einer metallhaltigen Lösung oder mehrstufig analog b2) durch sukzessive Fällung einer metallhaltigen Lösung und promotorhaltiger Lösung erfolgen. Im letztgenannten Fall können die einzelnen Fällungen direkt aufeinander folgen oder durch einen Waschprozess und/oder Trocknungsprozess und/oder Kalzinierprozess getrennt sein.

25

30 Als Ausgangssubstanzen für a) und/oder b) können prinzipiell alle in den bei der Aufbringung verwendeten Lösungsmitteln löslichen Metall(I)- und/oder Metall(II)-Salze, beispielsweise Sulfate, Nitrate, Chloride, Carbonate, Acetate, Oxalate oder Ammonium-Komplexe, verwendet werden. Besonders bevorzugt für Verfahren gemäß a) werden Metallcarbonate eingesetzt, für Verfahren gemäß b) Metallnitrate.

35

Ausgefällte Niederschläge, die aus a) oder b) resultieren, werden in üblicher Weise filtriert und vorzugsweise alkalifrei

40 gewaschen.

Es ist auch möglich, in den filtrierten und gegebenenfalls gewaschenen Niederschlag eine Promotorkomponente in geeigneter Form einzubringen. Geeignete Formen sind beispielsweise anorganische Salze oder Komplexe oder organische Verbindungen.

45

Sowohl die Endprodukte aus a) als auch die aus b) werden bei Temperaturen von 50 bis 150 °C, vorzugsweise bei 100 bis 140°C, getrocknet und gegebenenfalls im Anschluss, z. B. über einen Zeitraum von 2 Stunden, bei höherer Temperatur, d. h. im allgemeinen 5 200 bis 400 °C, insbesondere bei 200 bis 220 °C, getempert.

Es ist sowohl nach der Trocknung als auch nach der Temperung möglich, eine Promotorkomponente in geeigneter Form einzubringen. Geeignete Formen sind beispielsweise anorganische Salze oder Komplexe oder organische Verbindungen. Die Einbringung erfolgt dabei 10 zweckmäßig durch intensives Mischen, Kneten und/oder Verdichten, wobei gegebenenfalls auch Flüssigkeiten, wie beispielsweise Wasser oder Alkohole zugegeben werden können. Nach Einbringung der Promotorkomponente erfolgt zweckmäßigerweise ein weiterer 15 Trocknungs- und/oder Temperungsschritt. Bei Zugabe im trockenen Zustand kann dieser jedoch auch gegebenenfalls entfallen.

Für die Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren wird das oben beschriebene getrocknete Pulver bevorzugt zu Tabletten oder ähnlichen Formkörpern verformt. Als Tablettierungshilfsmittel wird 20 für den Verformungsprozeß Graphit, vorzugsweise in einem Anteil von 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des getrockneten Pulvers, zugegeben.

Die Tablettenformkörper werden, vorzugsweise 2 Stunden, bei 300 bis 600 °C, insbesondere bei 330 bis 350 °C getempert. Dieses besondere Verfahren zur Tablettierung erlaubt, im Vergleich zum ausschließlichen Einsatz von Graphit als Tablettierungshilfsmittel in den üblichen Verfahren, eine besonders leicht durchzuführende Verformung des Pulvers zu Tabletten und liefert sehr 30 chemisch und mechanisch stabile Katalysatoren.

Es ist auch möglich, in die geformten Tabletten eine Promotorkomponente in geeigneter Form einzubringen. Geeignete Formen sind 35 beispielsweise Lösungen anorganischer Salze oder Komplexe oder organische Verbindungen. Nach Einbringung erfolgt zweckmäßigerweise eine erneute Trocknung bei Temperaturen von 50 bis 150 °C, vorzugsweise 100 bis 140°C. Zusätzlich kann noch eine Temperung, vorzugsweise für ca. 2 Stunden, bei 300 bis 600 °C, insbesondere 40 bei 330 bis 350 °C erfolgen.

Erfolgt die Umsetzung in der zweiten Verfahrensstufe unter umalkylierenden und gleichzeitig hydrierenden Bedingungen, insbesondere in Gegenwart von Wasserstoff und einem umalkylierenden 45 Hydrier- oder Dehydrierkatalysator, können im Hydroaminierungsaustrag aus der ersten Verfahrensstufe enthaltene ungesättigte organische Stickstoffverbindungen, d. h. organische Stickstoffver-

bindungen, die entweder eine olefinische C=C-Doppelbindung (z. B. wie in Enaminen und Allylaminen) aufweisen oder Imine darstellen, gegebenenfalls zu den entsprechend gesättigten Aminen hydriert werden.

5

Als umalkylierender Hydrier- oder Dehydrierkatalysator werden hierbei die gleichen Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren wie bereits oben beschrieben bevorzugt.

- 10 Der Hydroaminierungsaustrag aus der ersten Verfahrensstufe enthält z. B. ungesättigte organische Stickstoffverbindungen, die eine olefinische C=C-Doppelbindung aufweisen, wenn in der ersten Verfahrensstufe als Olefin ein zwei- oder mehrfaches Olefin eingesetzt wurde oder wenn in der ersten Verfahrensstufe als Amin
15 ein entsprechend ungesättigtes Amin eingesetzt wurde. Imine können durch Doppelbindungsisomerisierung oder durch β -Eliminierung aus Metallalkylamiden entstehen.

Beispiele für solche zwei- oder mehrfache Olefine sind:

- 20 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, Allen, Isopren, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Cyclohexadien.

Beispiele für solche ungesättigte Amine mit einer olefinischen C=C-Doppelbindung sind: Allylamin, 1-Amino-2-buten, 1-Amino-3-bu-

- 25 ten, 1-Amino-4-penten.

- Zur Durchführung der zweiten Verfahrensstufe geht man bevorzugt so vor, dass das Produkt- bzw Produktgemisch aus der ersten Reaktionsstufe, oder das aus der Aufarbeitung der ersten Verfahrensstufe stammende Amin bzw. angereicherte Amin kontinuierlich über
30 einen Umalkylierungskatalysator gefahren wird oder diskontinuierlich umalkyliert wird.

- Bei einer kontinuierlichen Fahrweise wird der Umalkylierungskatalysator in einen Rohrreaktor oder Rohrbündelreaktor eingebaut.
35 Im Falle eines umalkylierenden Dehydrier-/Hydrierreaktors und der Fahrweise in Gegenwart von H_2 (Variante e) kann der Katalysator wahlweise vorher mit Wasserstoff reduziert werden, er kann aber auch in Gegenwart des Produktes und Wasserstoff direkt angefahren
40 werden.

Der Wasserstoffdruck kann zwischen 0 bar und 300 bar, bevorzugt zwischen 1 und 250 bar, gewählt werden.

- 45 Bei einer Umsetzung in der Gasphase liegt der Druck im allgemeinen bei 1 bis 70 bar.

30

Bei einer Umsetzung in der Flüssigphase liegt der Druck im allgemeinen bei 70 bis 250 bar.

Die Temperatur liegt im allgemeinen bei 80 bis 400 °C, insbesondere zwischen 100 und 350 °C, bevorzugt zwischen 120 und 250 °C, ganz besonders bevorzugt zwischen 150 und 230 °C.

Je nach gewählter Temperatur stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht der verfahrensgemäßen Alkylamine plus ggf. Ammoniak ein, das von dem Verhältnis Stickstoff zu Alkylgruppen abhängt. Je sterisch anspruchsvoller die Alkylgruppen sind, desto geringer wird der Anteil des entsprechenden tertiären Alkylamins.

Die Belastung des Katalysators mit dem Startmaterial kann zwischen 0,05 und 2 kg Startmaterial pro Liter Katalysator und pro Stunde (kg/l*h), bevorzugt zwischen 0,1 und 1 kg/l*h, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 0,6 kg/l*h, betragen.

Das molare Verhältnis der Amine (der 'Umalkylierungspartner') (in den bevorzugten Fällen Ammoniak oder/und primäres Amin) kann je nach gewünschtem Produktmix in weiten Bereichen variieren.

Im Falle einer diskontinuierlichen Umalkylierung kann der Katalysator zusammen mit dem Startmaterial für die zweite Verfahrensstufe vorgelegt und die gewünschte Menge des Umalkylierungspartners dazugegeben oder ergänzt werden. Anschließend wird auf die gewünschte Temperatur erwärmt (s. o.).

Nach Druckentspannung kann der Austrag aufdestilliert werden.

30

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Umsetzung von Ethen mit Monoethylamin und/oder bevorzugt Diethylamin (erste Verfahrensstufe) und anschließende Umsetzung der erhaltenen Ethylamine (insbesondere Triethylamin) mit Ammoniak (zweite Verfahrensstufe) und Rückführung von überschüssigem Ammoniak in die zweite Verfahrensstufe und teilweiser Rückführung von Monoethylamin und/oder bevorzugt Diethylamin in die erste Verfahrensstufe. Die gewünschten Ethylamine als Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden, ggf. unter Rückführung überschüssiger Ethylamine in die erste oder/und zweite Verfahrensstufe, in beliebigem Mengenverhältnis zueinander nach Aufarbeitung des Reaktionsaustrages der ersten oder/und der zweiten Verfahrensstufe erhalten.

45 Eine weitere ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Umsetzung von Propen mit Monoisopropylamin (erste Verfahrensstufe) und anschließende Um-

31

- setzung des erhaltenen Diisopropylamins mit Ammoniak (zweite
Verfahrensstufe) und Rückführung von überschüssigem Ammoniak in
die zweite Verfahrensstufe und teilweiser Rückführung von Mono-
isopropylamin in die erste Verfahrensstufe. Die gewünschten Iso-
5 propylamine als Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden,
ggf. unter Rückführung überschüssiger Isopropylamine in die erste
oder/und zweite Verfahrensstufe, in beliebigem Mengenverhältnis
zueinander nach Aufarbeitung des Reaktionsaustrages der ersten
oder/und der zweiten Verfahrensstufe erhalten.
- 10 Noch eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des
erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Umsetzung von Butadien mit
n-Monobutylamin und/oder bevorzugt n-Dibutylamin (erste
Verfahrensstufe) und anschließende Umsetzung der erhaltenen
15 n-Butylamine (insbesondere n-Tributylamin) mit Ammoniak (zweite
Verfahrensstufe) und Rückführung von überschüssigem Ammoniak in
die zweite Verfahrensstufe und teilweiser Rückführung von n-Mono-
butylamin und/oder bevorzugt n-Dibutylamin in die erste
Verfahrensstufe. Die gewünschten n-Butylamine werden, ggf. unter
20 Rückführung überschüssiger n-Butylamine in die erste oder/und
zweite Verfahrensstufe, in beliebigem Mengenverhältnis zueinander
nach Aufarbeitung des Reaktionsaustrages der ersten oder/und der
zweiten Verfahrensstufe erhalten.
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Weiteren ausführlich am
Beispiel der Herstellung der Ethylamine beschrieben. Die Be-
schreibung gilt analog auch für die n-Butylamine und Isopropyl-
amine und auch für andere Alkylamine. Die angegebenen Zusammen-
setzungen der Ströme können bezüglich ihrer molaren Zusammen-
30 setzung auf die Herstellung der n-Butylamine und Isopropylamine
sinngemäß übertragen werden.

- Schematisch werden diese bevorzugten Verfahren mit der
Verschaltung der Stoffströme auf dem im Anhang befindlichen
35 Blockfließbild (Abbildung 1) am Beispiel der Umsetzung von Ethen
mit Ammoniak dargestellt.

- In der ersten Verfahrensstufe wird (z. B. gemäß Beispiel 4) Ethen
mit Diethylamin und/oder Monoethylamin, bevorzugt mit Diethyl-
40 amin, in Gegenwart katalytischer Mengen eines Alkalimetall-
diethylamids (Herstellung des Alkalimetalldiethylamids z. B. ge-
mäß Beispiel 1) unter hydroaminierenden Bedingungen umgesetzt.

- Die dem Reaktor kontinuierlich zugeführten Ströme (1; 2; 4) be-
45 stehen insgesamt aus 0 - 1 Gew.-%, bevorzugt < 0,1 Gew.-%, Ammo-
niak, 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-%, Monoethylamin,
20 - 80 Gew.-%, bevorzugt 40 - 70 Gew.-%, Diethylamin,

32

0 - 50 Gew.-%, bevorzugt < 40 Gew.-%, Triethylamin,
5 - 50 Gew.-%, bevorzugt 10 - 30 Gew.-%, Ethylen,
0,01 - 10 Gew.-% des Katalysators, vorzugsweise ein Alkalimetall-
dialkylamid, und 0 - 20 Gew.-% eines Lösungsmittels für den Kata-
5 lysator. Als Lösungsmittel sind die bereits oben in der Rubrik a)
Genannten geeignet.

In einem diskontinuierlichen Verfahren entsprechen diese Stroman-
gaben den Startkonzentrationen im Reaktor.

10

Die Reaktion kann in diversen Reaktoren, z. B. in einer Blasen-
säule (bevorzugt kaskadiert), einem Rührkessel, einem Strahl-
schlaufenreaktor oder einer Reaktorkaskade, in der Regel bei 40
bis 150 °C und 1 bis 100 bar, insbesondere bei 70 bis 120 °C und 3
15 bis 20 bar, durchgeführt werden.

Der Katalysator liegt homogen gelöst in der Flüssigphase vor.
Prinzipiell kann der Reaktor bei überschreiten der Löslichkeit
des Katalysators auch in Suspensionsfahrweise betrieben werden.

20

Bei einer diskontinuierlichen Auslegung des Verfahrens werden die
gebildeten Additionsprodukte (Hydroaminierungsprodukte) aus dem
Reaktor abdestilliert. Der Katalysator, vorzugsweise ein Alkalime-
talldialkylamid, kann - solange er über eine ausreichende
25 Aktivität verfügt - im Reaktor verbleiben und kann so für weitere
Umsetzungen genutzt werden.

Bei der kontinuierlichen Auslegung des Verfahrens kann das gebil-
dete Addukt (Triethylamin) z. B. durch stripping mit unumgesetzten
30 Ethen der Reaktionsmischung entzogen werden. Die Reaktionsmi-
schung kann auch einer Flashverdampfung oder einer Destillation
zugeführt werden, wobei der Katalysator, der in einem hoch-
siedendem Lösungsmittel (> 50 Gew.-%) oder in Trialkylamin
(> 50 Gew.-%) gelöst oder suspendiert ist, am Sumpf anfällt. Der
35 katalysatorhaltige Sumpf wird dem Reaktor der ersten Verfahrens-
stufe zurückgeführt. Ein Teilstrom wird zur Hochsieder- und Kata-
lysatorausschleusung entsorgt. Alternativ zur thermischen Aufar-
beitung des Reaktionsaustrages kann zur Katalysatorrückführung
bzw. Rückhaltung z. B. eine Filtration (Nanofiltration, Membran-
40 filtration, usw.) eingesetzt werden.

Der zu 30 bis 100 %, bevorzugt zu 80 - 100 %, aus Triethylamin
bestehende Destillationsaustrag (Strom 3) wird in der zweiten
Verfahrensstufe (z. B. gemäß Beispiel 7 oder 8) mit Ammoniak
45 (Ammoniak einspeisung: Strom 7) in Gegenwart von Wasserstoff an
einem Umalkylierungskatalysator (z. B. dem im Beispiel 7 oder
Beispiel 8 genannten Katalysator) heterogenkatalytisch bei 1 bis

33

250 bar und 100 bis 300 °C, insbesondere bei 180 bis 250 °C und 40 bis 200 bar, zu einem Gemisch von Mono- (5 - 70, bevorzugt 10 - 30 Gew.-%), Di- (20 - 80, bevorzugt 30 - 60 Gew.-%), Triethylamin (5 - 70, bevorzugt 15 - 50 Gew.-%) und Ammoniak (1 - 70, 5 bevorzugt 2 - 10 Gew.-%) umgesetzt. Der Wasserstoffanteil beträgt 0,1 - 50, bevorzugt 0,5 - 5 Gew.-%.

(Der Reaktoraustrittsstrom ergibt sich insgesamt aus Strom 5 und 8, der Reaktoreintrittsstrom besteht aus Mono- (0 - 50, bevorzugt 10 kleiner 30 Gew.-%), Di- (0 - 60, bevorzugt kleiner 30 Gew.-%), Triethylamin (10 - 95, bevorzugt 30 - 80 Gew.-%) und Ammoniak (1 - 70, bevorzugt 3 - 50 Gew.-%). Der Wasserstoffanteil beträgt 0,1 - 50, bevorzugt 0,5 - 5 Gew.-%).

15 Geeignet als Reaktoren sind Wirbel-, Fließ-, und Festbettreaktoren vorzugsweise jedoch Festbettreaktoren. Die Reaktion kann zweiphasig sowohl als fest-flüssig als auch fest-gasförmig sowie dreiphasig betrieben werden.

20 Der Reaktionsaustrag wird anschließend, um die Zielprodukte Mono-, Di- sowie Triethylamin zu erhalten, mit den üblichen verfahrenstechnischen Methoden aufgearbeitet. So kann der heiße Reaktionsaustrag z. B. mittels Quench oder Kondensator abgekühlt und die Zielprodukte auskondensiert werden. Die verbleibende Gas-
25 phase bestehend aus Ammoniak, Wasserstoff sowie entsprechend ihren Partialdrücken auch die jeweiligen Amine wird auf Reaktionsdruck verdichtet und dem Reaktor der 2. Stufe zurückgeführt. Das Kondensat bzw. der flüssige Quenchaustrag (Strom 5) werden in einer geeigneten Destillationssequenz zu den Wertprodukten (Strom 9; 10; 11) (siehe Abbildung 1) entsprechend der gewünschten Spezifikation aufgearbeitet. Im Kondensat gelöster Ammoniak bzw. Wasserstoff werden abgetrennt und dem Reaktor inklusiv der für das gewünschte Mengenverhältnis der drei Ethylamine notwendigen Mengen Monoethylamin und Triethylamin zurück-
35 geführt (Strom 6). Fällt Ammoniak bzw. Wasserstoff gasförmig an, so können diese verdichtet oder vorzugsweise mit dem Destillatstrom aus der 1. Stufe absorbiert werden. Der Destillatstrom wird anschließend bei Reaktionsdruck und Temperatur verdampft und dem Reaktor der 2. Stufe zugeführt.

40

Das am Reaktoraustritt der 2. Verfahrensstufe gewünschte Mengenverhältnis der drei Ethylamine zueinander kann in weiten Grenzen durch Verweilzeitvariation und durch das Triethylamin/Ammoniak-Gewichtsverhältnis, das zwischen 0,1 - 50 und bevorzugt zwischen
45 0,5 - 20 liegt, im Zulauf der zweiten Verfahrensstufe eingestellt werden. Durch Rückführung von Diethylamin in die 1. oder/und 2. Stufe, vorzugsweise natürlich in die 1. Stufe zur Umsetzung

34

mit Ethylen zu Triethylamin und Rückführung von Monoethylamin und/oder Triethylamin in die 1. oder/und 2. Stufe, vorzugsweise jedoch in die 2. Stufe, können die Amine in beliebigem Mengenverhältnis zueinander hergestellt werden. Inklusive der rückgeführten Mengen ergibt sich die oben beschriebene Zusammensetzung des Reaktoreingangsstroms (1. Stufe).

Die Reste R^1 bis R^7 in den Formeln I bis VIII bedeuten unabhängig voneinander:

10

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 :

Wasserstoff (H),

15 C_1 - bis C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_{12} -Alkyl, besonders bevorzugt C_1 - bis C_8 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl und iso-Octyl,

20

C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, bevorzugt C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, besonders bevorzugt C_2 - bis C_8 -Alkenyl, wie Vinyl und Allyl,

C_3 - bis C_{20} -Cycloalkyl, bevorzugt C_3 - bis C_{12} -Cycloalkyl, besonders bevorzugt C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl,

25

C_5 - bis C_8 -Cycloalkenyl, wie 2-Cyclopent-1-yl, 2-Cyclohex-1-yl, 3-Cyclohex-1-yl,

30

C_6 - bis C_{20} -Alkylcycloalkyl, bevorzugt C_4 - bis C_{12} -Alkylcycloalkyl, besonders bevorzugt C_5 - bis C_{10} -Alkylcycloalkyl, wie 2-Methylcyclopentyl und 4-Methylcyclohexyl,

35 C_6 - bis C_{20} -Cycloalkyl-alkyl, bevorzugt C_4 - bis C_{12} -Cycloalkyl-alkyl, besonders bevorzugt C_5 - bis C_{10} -Cycloalkyl-alkyl, wie Cyclopentylmethyl und Cyclohexylmethyl,

Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, bevorzugt Phenyl,

40

C_7 - bis C_{20} -Alkylaryl, bevorzugt C_7 - bis C_{16} -Alkylaryl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl und 4-Ethylphenyl,

45 C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{16} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenalkyl, wie Phenylmethyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl,

R¹ und R³:

Gemeinsam eine C₂- bis C₁₂-Alkylenkette, bevorzugt eine C₃- bis C₈-Alkylenkette, besonders bevorzugt -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-,
5 -(CH₂)₆- und -(CH₂)₇-, insbesondere -(CH₂)₃- und -(CH₂)₄-,

R⁵:

Wasserstoff (H),

10

R⁵, R⁶:

C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₃- bis C₂₀-Cycloalkyl, jeweils wie oben für R¹ bis R⁴ definiert,

15

Aralkyl, insbesondere C₇- bis C₂₀-Aralkyl, wie oben für R¹ bis R⁴ definiert,

Alkoxyalkyl, insbesondere C₂-₃₀-Alkoxyalkyl, bevorzugt

20 C₂-₂₀-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C₂-₈-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, besonders bevorzugt C₂- bis C₄-Alkoxyalkyl,

25

Aminoalkyl, insbesondere C₁-₂₀-Aminoalkyl, bevorzugt C₁-₈-Aminoalkyl, wie Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Amino-1,1-dimethylethyl, 2-Amino-n-propyl, 3-Amino-n-propyl, 4-Amino-n-butyl, 5-Amino-n-pentyl, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl und N-(2-Aminoethyl)amino-

30 methyl,

Monoalkylaminoalkyl, insbesondere C₂-₃₀-Monoalkylaminoalkyl,

bevorzugt C₂-₂₀-Monoalkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₂-₈-Monoalkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl,

35 Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-iso-Propylaminoethyl,

Dialkylaminoalkyl, insbesondere C₃-₃₀-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C₃-₂₀-Dialkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₃-₁₀-Dialkylaminoalkyl, wie N,N-Dimethylaminomethyl, (N,N-Dibutylamino)methyl,

40 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethyl und 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethyl,

R⁵ und R⁶:

45

36

Gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte C₃- bis C₉-Alkylenkette, die durch ein O-, S- oder N-Heteroatom unterbrochen sein kann, wie z. B. -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇- und -CH=CH-CH=CH-,

5

insbesondere gemeinsam eine -(CH₂)_j-X-(CH₂)_k- Gruppe, mit j und k unabhängig voneinander = 1, 2, 3 oder 4 und X = CH₂, CHR⁷, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR⁷,

10 wobei R⁷ = H oder C₁- bis C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl,

wie z. B. -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NCH₃-(CH₂)₂-,
-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-.

15

Beispiele

Beispiel 1

20 Herstellung von Natriumdiethylamid und Kaliumdiethylamid

NaNEt₂ und KNEt₂ wurden in Anlehnung an WO 93/14061 wie folgt hergestellt: 100 mmol Na bzw. K wurden unter Argon in 30 ml absolutem, siedendem Toluol dispergiert. Dann wurde die Suspension ab-
25 gekühlt und bei 20 °C langsam eine über 3 Å-Molsieb getrocknete Mischung aus 140 mmol Isopren, 140 mmol Diethylamin und 35 ml absolutem Toluol zugetropft. Während einer Nachrührzeit von 1 h bildete sich schließlich NaNEt₂ bzw. KNEt₂. Dieses wurde unter Argon von der Lösung abzentrifugiert und mittels 19,1 g über 3 Å-
30 Molsieb getrocknetem HNEt₂ in einen 100 ml-Stahlautoklaven überführt.

Beispiel 2

35 Herstellung von Lithiumdiethylamid

In einem 250 ml Glaskolben wurden unter Argon 140 mmol über 3 Å-Molsieb getrocknetes Diethylamin vorgelegt und langsam bei 25 °C 100 mmol BuLi (2,5M Lösung in Hexan) zugetropft, wobei sich eine
40 Suspension von LiNEt₂ bildete. Durch Zugabe von weiteren 260 mmol Diethylamin resultierte eine homogene Lösung, welche in einen 100 ml-Stahlautoklaven überführt wurde.

45

Beispiel 3

Herstellung von Natriumdi-n-butylamid und Umsetzung von Di-n-butylamin mit Butadien in Gegenwart von Natriumdi-n-butylamid

- 5 NaNBu₂ wurde in Anlehnung an WO 93/14061 wie folgt hergestellt: In einem 250 ml Glaskolben wurden unter Argon 50 mmol Na bei 110 °C in 30 ml abs. n-Octan dispergiert. Nach Erkalten wurde eine Mischung bestehend aus 60 mmol Isopren, 60 mmol über 3 Å-Molsieb
10 getrocknetem Di-n-Butylamin und 30 ml abs. n-Octan zugetropft und 1 h nachgerührt. Das gebildete Natriumdi-n-butylamid wurde unter Argon abzentrifugiert, in 640 mmol Di-n-Butylamin gelöst und in einen 270 ml Stahlautoklaven überführt. Dieser wurde auf 80°C erwärmt und unter Rühren wurden binnen 5 h 475 mmol Butadien einge-
15 preßt. Nach einer Nachrührzeit von 1h wurde der Autoklav abgekühlt, geöffnet und der Inhalt mit 25 ml 10 Gew.-% KCl in H₂O behandelt. Der Versuch wurde noch zweimal wiederholt, alle organischen Phasen vereinigt, mit 3 Å-Molsieb getrocknet und hydrierend isomerisiert (s. u. Beispiel 9).

20

Beispiel 4

Umsetzung von Diethylamin mit Ethen in Gegenwart von Natriumdiethylamid als Katalysator

25

- In den Autoklaven aus Beispiel 1 wurde bei Raumtemperatur 40 ml Diethylamin zugepumpt. Nach Erwärmen auf 90 °C wurde Ethen in geringem Unterschuß (7,2 g) zugeführt und solange gerührt, bis der Überdruck von anfänglich 18 bar auf 0 bar absank (7 h). Das
30 Produktgemisch (Diethylamin/Triethylamin) wurde aus dem Autoklaven herausdestilliert (Siedetemperatur: 105 °C). Diese Prozedur wurde 15 mal wiederholt (29 turnover (TO)), ohne eine Desaktivierung zu erkennen.

35 Beispiel 5

Umsetzung von Diethylamin mit Ethen in Gegenwart von Natriumdiethylamid als Katalysator

- 40 Die Katalysatorherstellung wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Dabei wurden nur 50 mmol Katalysator verwendet. Nach Erwärmen auf 90 °C wurde Ethen in geringem Unterschuß (7,3 g) zugeführt und solange gerührt, bis der Überdruck von anfänglich 19 bar auf 2 bar absank (7 h). Das Produktgemisch (Diethylamin/Triethylamin) wurde
45 aus dem Autoklaven herausdestilliert (Siedetemperatur: 102 °C).

38

Diese Prozedur wurde 5 mal wiederholt (20 turnover (TO)), ohne eine Desaktivierung zu erkennen.

Dabei fiel auf, dass trotz halbiertes Katalysatormenge die gleiche Menge an Triethylamin gebildet wurde. Katalytisch aktiv ist demnach nur das gelöste Natriumdiethylamid. (Siehe Abbildungen 2 und 3)

Beispiel 6

10

Umsetzung von Diethylamin mit Ethen in Gegenwart von Butyllithium als Katalysator

In den Autoklaven aus Beispiel 2 wurden 40 ml Diethylamin zugefahren und Ethen (5,3 g) aufgepresst. Unter Rühren wurde auf 90 °C erwärmt (Druck: 21 bar) und solange gerührt, bis kein Druckabfall mehr zu beobachten war (7 h) (Druck: 13,5 bar). Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden drucklos 50 ml Produktgemisch herausdestilliert und GC-analytisch untersucht: Die Lösung enthielt: 71 % DEA und 19 % TEA. Das entspricht 6 g TEA.

Beispiel 7

Umsetzung von Triethylamin mit Ammoniak (Isomerisierung)

25

In einer kontinuierlich betriebenen Laborapparatur (60 ml Rohrreaktor) ohne Rückführung wurde ein Hydrierkatalysator (10 Gew.-% CoO, 10 Gew.-% NiO und 4 Gew.-% CuO auf Al₂O₃, gemäß DE-A-19 53 263, Beispiel 1) eingebaut und ohne Aktivierung bei 65 bar Wasserstoffdruck angefahren. Es wurden sowohl Temperatur als auch das Verhältnis von Ammoniak zu Triethylamin im Reaktorzulauf variiert. Die Belastung von 0,2 kg/l*h (kg Triethylamin pro Liter Katalysator und pro Stunde) wurde konstant gelassen:

35 a) Variation der Temperatur:

a1)

In den Reaktor wurden bei 65 bar (23 Nl Wasserstoff (Nl = auf Normalbedingungen umgerechnetes Gasvolumen)) 17 ml/h Ammoniak und 16,55 ml/h Triethylamin (TEA) gefahren. Bei 180 °C erhielt man einen Austrag der ausschließlich aus Monoethylamin (MEA) (25,3 Gew.-%), Diethylamin (DEA) (44,8 Gew.-%) und TEA (29,9 Gew.-%) bestand.

45

a2)

In den Reaktor wurden bei 65 bar (23 Nl Wasserstoff) 17 ml/h Ammoniak und 16,55 ml/h TEA gefahren. Bei 210 °C erhielt man einen
5 Austrag der ausschließlich aus MEA (32,5 Gew.-%), DEA (52,3 Gew.-%) und TEA (15,7 Gew.-%) bestand.

b) Variation des NH_3 /TEA-Verhältnisses im Reaktorzulauf:

10 b1)

In den Reaktor wurden bei 65 bar (23 Nl Wasserstoff) 3,75 ml/h Ammoniak und 12,4 ml/h TEA gefahren. Bei 200 °C erhielt man einen
15 Austrag der ausschließlich aus MEA (12,6 Gew.-%), DEA (49,9 Gew.-%) und TEA (37,5 Gew.-%) bestand.

b2)

In den Reaktor wurden bei 65 bar (23 Nl Wasserstoff) 15,1 ml/h
20 Ammoniak und 12,4 ml/h TEA gefahren. Bei 200 °C erhielt man einen Austrag der ausschließlich aus MEA (34,0 Gew.-%), DEA (49,7 Gew.-%) und TEA (20,3 Gew.-%) bestand.

b3)

25

In den Reaktor wurden bei 65 bar (23 Nl Wasserstoff) 30,3 ml/h Ammoniak und 12,4 ml/h TEA gefahren. Bei 200 °C erhielt man einen
Austrag der ausschließlich aus MEA (47,2 Gew.-%), DEA (44,7 Gew.-%) und TEA (7,1 Gew.-%) bestand.

30

Beispiel 8

Umsetzung von Triethylamin mit Ammoniak (Isomerisierung) an einem Cu-Kontakt

35

In einer kontinuierlich betriebenen Laborapparatur (Rohrreaktor 60 ml) ohne Rückführung wurde ein Aminierungskatalysator (53 Gew.-% CuO auf Al_2O_3) in reduzierter und passivierter Form eingebaut und 6 h bei 200 °C unter Wasserstoffatmosphäre reduziert
40 (Normaldruck). Dann wurde bei 65 bar Wasserstoffdruck angefahren. Dabei wurden sowohl Temperatur als auch das Verhältnis von Ammoniak zu Triethylamin variiert. Bei einer Belastung von 0,15 kg/l*h und einem molaren NH_3 /TEA-Verhältnis von 4,3 : 1 wurde die Ethan-Bildung gemessen. Selbst bei hohen Temperaturen von
45 250 °C blieb die Ethanbildung in einem Bereich von kleiner 1 Mol% (bezogen auf Triethylamin) (siehe folgende Abbildung 4).

40

	Temp.	Ammoniak		TEA		NH ₃ / TEA	Be- last.	H ₂	GC-Analytik		
		mol/h	g/h	mol/h	ml/h	mol/ mol	kg/ l*h	Nl/h	MEA	DEA	TEA
5	in °C										
	190	0,142	2,42	0,0889	12,41	1,6	0,15	23	19,0	48,5	32,5
	200	0,142	2,42	0,0889	12,41	1,6	0,15	23	19,8	51,1	29,1
	210	0,142	2,42	0,0889	12,41	1,6	0,15	23	22,6	53,2	24,2
10	230	0,142	2,42	0,0889	12,41	1,6	0,15	23	23,3	56,7	20,0
	190	0,234	4	0,0889	12,41	2,6	0,15	23	23,6	47,1	29,3
	200	0,234	4	0,0889	12,41	2,6	0,15	23	27,3	50,5	21,9
	210	0,234	4	0,0889	12,41	2,6	0,15	23	28,7	52,6	18,7
15	230	0,234	4	0,0889	12,41	2,6	0,15	23	32,9	54,6	12,3
	190	0,38	6,5	0,0889	12,41	4,3	0,15	23	31,3	46	21,9
	200	0,38	6,5	0,0889	12,41	4,3	0,15	23	35,6	48,2	15,7
20	210	0,38	6,5	0,0889	12,41	4,3	0,15	23	37,3	49,9	12,3
	230	0,38	6,5	0,0889	12,41	4,3	0,15	23	38,1	52,3	9,2
	240	0,38	6,5	0,0889	12,41	4,3	0,15	23	38,6	51,9	9,1
	250	0,38	6,5	0,0889	12,41	4,3	0,15	23	40,3	51	8,4
25	260	0,38	6,5	0,0889	12,41	4,3	0,15	23	42,9	50,1	6,5

25

Erläuterungen zu obiger Ergebnistabelle:

Die Belastung (Belast.) des Katalysators wurde dabei konstant bei 0,15 kg Triethylamin pro Liter Katalysator und pro Stunde (kg/l*h) belassen.

30

Die Wasserstoffmenge betrug 23 Normliter pro Stunde (Normliter = Nl = auf Normalbedingungen umgerechnetes Gasvolumen)

35 GC-Analytik: Angaben für die Komponenten MEA (Monoethylamin), DEA (Diethylamin) und TEA (Triethylamin) in GC-Flächen-% (GC-Säule: Kapillarsäule 30 m lang, 1,5 µm, 0,32 mm Rtx-5-Amine, Temperaturprogramm: 50 °C (5 Min.), dann Aufheizung mit 15 °C/Min.).

40 Beispiel 9

Isomerisierung von Dibutylbutenylamin-Gemischen aus der Reaktion von Dibutylamin und Butadien

45 In einem kontinuierlich betriebenen Rohreaktor (Länge 30 cm, Volumen 130 cm³, Kat.-Volumen: 50 ml) wurde bei 10 bar Wasserstoffdruck (10 Nl) und einer Belastung von 0,3 kg/l*h des Reakti-

41

onsaustages einer Umsetzung von Butadien mit Di-n-butylamin (Beispiel 3) der Anteil des Ammoniaks zwischen 0,65 bis 2,69 Mol-Verhältnissen variiert. Bei einer Temperatur von 230 °C wurde der in Beispiel 8 beschriebene Cu-Katalysator verwendet. Der Reaktionsausstrag wurde gaschromatographisch (wie in Beispiel 8) analysiert. Die Verhältnisse der drei Amine Monobutylamin (MBA), Dibutylamin (DBA) und Tributylamin (TBA) stiegen zu Gunsten des MBAs bei zunehmender Ammoniakmenge (siehe Tabelle).

10

Temp. in °C	Druck in bar	H ₂ Nl/h	Edukt g/h	Edukt mmol/ h	NH ₃ g/h	NH ₃ mmol/ h	NH ₃ / DBBA	MBA in %	DBA in %	TBA in %
230	10	10	15	81	-	-	-	0,56	18,34	66,05
230	10	10	15	81	0,9	53	0,65	8,19	44,17	33,54
230	10	10	15	81	2,6	153	1,89	17,97	48,93	19,31
230	10	10	15	81	3,7	218	2,69	22,03	48,71	15

15

(DBBA = Dibutylbutylenamin)

Beispiel 10

20

Herstellung von Dibutylbutenylamin ("Eintopf") und anschließende Isomerisierung

50 mmol Na wurden in 30 ml wasserfreiem n-Octan bei 110 °C geschmolzen und durch Rühren dispergiert. Nach dem Abkühlen wurden 476,4 g über 3Å-Molsieb getrocknetes Di-n-Butylamin zugegeben und unter Rühren bei Normaldruck 4 l/h Butadien übergeleitet. Nach 1,5 h wurde die Temperatur auf 60 °C erhöht und weitere 8 h Butadien übergeleitet. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 30 ml wässriger 30 Gew.-%iger NaOH gestoppt, die organische Phase abgetrennt, mit 3Å-Molsieb getrocknet und via GC analysiert.

30

Ergebnis:

35

Substanz	GC-Fl.%
Butadien	0,155
2-Butene	0,064
Di-n-butylamin	21,818
4-Vinylcyclohexen	0,118
Di-n-Butylbutenylamine	77,823

40

Das vorliegende Gemisch wurde wie in Versuch 9 mit Ammoniak (NH₃ zu Di-n-butylbut-2-(E/Z)enyl / Di-n-butylbut-1-(E/Z)enyl / Di-n-butyl-but-3-enyl - Gemisch = 1,67 zu 1) mit einer Belastung von 0,3 kg/l*h und 230 °C/10 bar/10 Nl H₂ über den in Beispiel 8 beschriebenen Cu-Kontakt gefahren. Dabei erhielt man ein Reaktionsgemisch enthaltend 14,3 Gew.-% Mono-n-butylamin (MBA), 53,9

45

42

Gew.-% Di-n-butylamin (DBA) und 30,4 Gew.-% Tri-n-butylamin (TBA) .

Vorbemerkungen zu den Beispielen 11 bis 14

5

Basis der im folgenden aufgeführten Beispiele sind für die 1. und 2. Verfahrensstufe diskontinuierliche Autoklavenversuche (Beispiele 4, 5 und 6 bzgl. der 1. Verfahrensstufe) und kontinuierliche Umalkylierungsversuche (Beispiele 7 und 8 bzgl. der

10 2. Verfahrensstufe).

Die Aufarbeitung der Reaktionsausträge wurde mit Hilfe thermodynamischer Daten simuliert. Die thermodynamischen Daten der Reinstoffe stammen aus der DIPPR-Datenbank [Design Institute of
15 Physical Properties Data, Version 11.0]. Die binären Systeme wurden mit einem NRTL-Aspen Ansatz beschrieben. Dem Ansatz wurden sowohl eigene Messreihen als auch UNIFAC-Abschätzungen (Inkrementenmethode) zugrunde gelegt. Die Energie und Stoffbilanzen wurden mit einem Gleichungslöser berechnet. Die angegebenen Stromnummern
20 beziehen sich auf das Blockschaltbild Abb. 1. Das der Simulation zugrunde gelegte Verfahrensschema wird im Anhang 1 gezeigt. Das Verfahrensschema gilt für die Beispiele 11 - 14. Die Strommengen und Stromzusammensetzungen gelten jedoch nur für Beispiel 11.

25

30

35

40

45

Beispiel 11

Herstellung von 80 kg/h Monoethylamin, 27,5 kg/h Diethylamin und 80 kg/h Triethylamin

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Menge	[kg/h]	137,5	58,6	515,6	378,3	875,1	825	50,2	66,0	80,0	27,5
Monoethylamin	[kg/h]	0,0	0,0	0,1	0,1	125,7	45,8	0,0	10,0	0,0	0,0
Diethylamin	[kg/h]	0,0	20,4	19,4	377,8	405,6	19,7	0,0	8,1	0,1	27,5
Triethylamin	[kg/h]	0,0	24,4	496,1	0,4	310,1	725,9	0,0	2,0	79,9	0,0
Ammoniak	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	33,6	33,6	50,2	16,4	0,0	0,0
Ethen	[kg/h]	137,5	8,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kat. (1. Stufe)	[kg/h]	0,0	5,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,6	0,0	0,0

Der Reaktoreintrittsstrom der 2. Verfahrensstufe setzt sich bzgl. der Hauptkomponenten wie folgt zusammen: Monoethylamin: 5,9 Gew.-%, Diethylamin: 2,9 Gew.-%, Triethylamin: 77,3 Gew.-%, Ammoniak: 10,6 Gew.-%, Wasserstoff 3,1 Gew.-%.

Beispiel 12

Herstellung von 187,5 kg/h Monoethylamin

Strom		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Menge	[kg/h]	116,7	49,7	437,6	321,0	882,3	811	71,0	126,4	0,0	0,0	187,5
Monoethylamin	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,1	212,1	24,8	0,0	14,6	0,0	0,0	187,3
Diethylamin	[kg/h]	0,0	17,3	16,5	320,6	320,9	16,7	0,0	5,5	0,0	0,0	0,0
Triethylamin	[kg/h]	0,0	20,7	421,0	0,3	180,2	600,9	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
Ammoniak	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	169,1	168,9	71,0	71,2	0,0	0,0	0,2
Ethen	[kg/h]	116,7	6,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kat. (1. Stufe)	[kg/h]	0,0	4,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	34,1	0,0	0,0	0,0

Der Reaktoreintrittsstrom der 2. Verfahrensstufe setzt sich bzgl. der Hauptkomponenten wie folgt zusammen: Monoethylamin: 3,9 Gew.-%, Diethylamin: 2,2 Gew.-%, Triethylamin: 59,6 Gew.-%, Ammoniak: 30,8 Gew.-%, Wasserstoff 3,4 Gew.-%.

Beispiel 13

Herstellung von 0,1875 t/h Diethylamin

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Menge	[kg/h]	144,0	61,3	540,0	396,1	1258,7	1215	43,7	94,9	0,0	187,5
Monoethylamin	[kg/h]	0,0	0,0	0,1	0,1	180,8	180,8	0,0	14,4	0,0	0,0
Diethylamin	[kg/h]	0,0	21,3	20,4	395,7	583,4	20,8	0,0	11,6	0,0	187,3
Triethylamin	[kg/h]	0,0	25,6	519,5	0,4	446,1	965,0	0,0	2,8	0,0	0,0
Ammoniak	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	48,4	48,4	43,7	23,6	0,0	0,0
Ethen	[kg/h]	144,0	8,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kat. (1. Stufe)	[kg/h]	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H2	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	42,5	0,0	0,0

45

Der Reaktoreintrittsstrom der 2. Verfahrensstufe setzt sich bzgl. der Hauptkomponenten wie folgt zusammen: Monoethylamin: 14,4 Gew.-%, Diethylamin: 2,4 Gew.-%, Triethylamin: 71,5 Gew.-%, Ammoniak: 8,5 Gew.-%, Wasserstoff 3,1 Gew.-%.

Beispiel 14

Herstellung von 0,1875 t/h Triethylamin

Strom		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Menge	[kg/h]	156,1	66,5	585,3	429,4	882,9	851	31,6	49,2	187,5	0,0	0,0
MEA	[kg/h]	0,0	0,1	0,1	0,1	88,8	88,8	0,0	6,5	0,0	0,0	0,0
DEA	[kg/h]	0,0	23,1	22,1	428,9	429,3	22,2	0,0	7,9	0,2	0,0	0,0
TEA	[kg/h]	0,0	27,7	563,2	0,4	349,8	725,3	0,0	2,1	187,3	0,0	0,0
NH ₃	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	15,1	15,1	31,6	6,8	0,0	0,0	0,0
ETHEN	[kg/h]	156,1	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
KAT	[kg/h]	0,0	6,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,9	0,0	0,0	0,0

Der Reaktoreintrittsstrom der 2. Verfahrensstufe setzt sich bzgl. der Hauptkomponenten wie folgt zusammen: Monoethylamin: 10,2 Gew.-%, Diethylamin: 3,2 Gew.-%, Triethylamin: 78,1 Gew.-%, Ammoniak: 5,6 Gew.-%, Wasserstoff 2,8 Gew.-%.

Zur Abbildung im Anhang 1:

Es handelt sich um eine simulierte Verfahrensvariante unter Berücksichtigung der wesentlichen Stoffe. Die Darstellung ist vereinfacht. Die Zusammensetzung der Ströme bezieht sich auf Beispiel 11. Die Stromnummern (1 - 11) gemäß dem Blockschaltbild Abb. 1 entsprechen wie folgt den obigen Stromnummern:

10 1 = 103, 2 = 112 + 113, 3 = 114, 4 = 410, 5 = 211, 6 = 502 + 430 + 114, 7 = 204, 8 = 212, 9 = 411, 10 = 420, 11 = 521.

Die 1. Verfahrensstufe besteht aus dem Reaktor C100, der Kolonne K101 (Kopfdruck: 5 bar, Kopftemperatur: 88°C, Sumpftemperatur: 154°C, theoretische Stufen: 10) und dem Absorber K102. Die zweite Verfahrensstufe besteht aus dem Reaktor C200, dem Kondensator W201, dem Verdampfer W202, dem Verdichter V200 und dem Absorber K301. Die Aufarbeitung besteht aus der Sequenz der Destillationskolonnen K300 (Kopfdruck: 5 bar, Kopftemperatur: 50°C, Sumpftemperatur: 123°C, theoretische Stufenzahl: 18), K400 (Kopfdruck: 2 bar, Kopftemperatur: 77°C, Sumpftemperatur: 114°C, theoretische Stufenzahl: 15) und K500 (Kopfdruck: 5 bar, Kopftemperatur: 36°C, Sumpftemperatur: 64°C, theoretische Stufenzahl: 6).

25

30

35

40

45

Sirom		101	102	103	104	112	113	114	121	201	203	204	211	212
Menge	[kg/h]	574,2	0,1	137,5	0,0	28,7	29,8	515,6	0,1	941,2	0,0	50,2	875,1	66,0
Monoethylamin	[Gew.-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	14,4	0,0	0,0	14,4	15,1
Diethylamin	[Gew.-%]	6,9	4,5	0,0	0,0	0,2	68,1	3,8	0,2	44,0	0,0	0,0	46,4	12,3
Triethylamin	[Gew.-%]	90,7	19,8	0,0	0,0	79,8	5,0	96,2	79,8	33,2	0,0	0,0	35,4	3,0
Ammoniak	[Gew.-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,3	0,0	100,0	3,8	24,8
Ethen	[Gew.-%]	1,4	75,7	100,0	0,0	0,0	26,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kat. (1. Stufe)	[Gew.-%]	1,0	0,0	0,0	100,0	20,0	0,0	0,0	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H2	[Gew.-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	100,0	0,0	0,0	44,8

[illegible]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ersten Verfahrensstufe ein Olefin mit Ammoniak, einem primären Amin und/oder einem sekundären Amin unter hydroaminierenden Bedingungen umsetzt und anschließend das oder die erhaltene/n Hydroaminierungsprodukt/e in einer zweiten Verfahrensstufe unter umalkylierenden Bedingungen umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Bilanz von den Einsatzstoffen Olefin und Ammoniak, primäres Amin und/oder sekundäres Amin nur Ammoniak und Olefin verbraucht werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der zweiten Verfahrensstufe unter umalkylierenden und hydrierenden Bedingungen durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Verfahrensstufe ein Olefin
 - a) mit einem primären Amin und/oder einem sekundären Amin in Gegenwart eines Metallmonoalkylamids oder Metaldialkylamids als Katalysator oder
 - b) mit Ammoniak und/oder einem primären Amin in Gegenwart einer anorganischen Festkörpersäure als Katalysator oder
 - c) mit Ammoniak, einem primären Amin und/oder einem sekundären Amin in Gegenwart einer Übergangsmetallkomplexverbindung als Katalysator,umsetzt und anschließend das oder die erhaltene/n Hydroaminierungsprodukt/e in der zweiten Verfahrensstufe
 - d) in Gegenwart eines Umalkylierungskatalysators oder
 - e) in Gegenwart von Wasserstoff und eines umalkylierenden Hydrier- oder Dehydrierkatalysatorsbei Temperaturen von 80 bis 400 °C umsetzt.

Zeichn.

50

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der zweiten Verfahrensstufe in Gegenwart von Ammoniak durchführt.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das in der zweiten Verfahrensstufe erhaltene Produktgemisch auftrennt in Produkt/e, das/die in die erste Verfahrensstufe zurückgeführt werden, und/oder Produkt/e, das/die in die zweite Verfahrensstufe zurückgeführt werden, und das oder die gewünschten Alkylamin/e.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der zweiten Verfahrensstufe in Gegenwart von Wasserstoff und eines umalkylierenden Hydrier- oder Dehydrierkatalysators durchführt, wobei im gleichen Verfahrensschritt ungesättigte Alkylamine und/oder entsprechende Imine zu den entsprechenden Alkylaminen hydriert werden.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der zweiten Verfahrensstufe kontinuierlich in Gegenwart eines Hydrier- oder Dehydrierkatalysators im Festbett durchführt.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der zweiten Verfahrensstufe in Gegenwart eines kupferhaltigen Katalysators, der ein Trägermaterial enthalten kann, und Wasserstoff durchführt.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der ersten Verfahrensstufe in Gegenwart eines Alkalimetalldialkylamids oder Zeoliths als Katalysator durchführt.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der ersten Verfahrensstufe in Gegenwart eines Natriumdialkylamids als Katalysator durchführt.
- 35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Verfahrensstufe ein Olefin mit einem primären Amin und/oder einem sekundären Amin in Gegenwart eines Metallmonoalkylamids oder Metaldialkylamids oder einer Übergangsmetallkomplexverbindung als Katalysator umsetzt und anschließend das oder die erhaltene/n Hydroaminierungsprodukt/e in der zweiten Verfahrensstufe in Gegenwart von Ammoniak und unter Umsatz des Ammoniaks unter umalkylier-
- 40 45

51

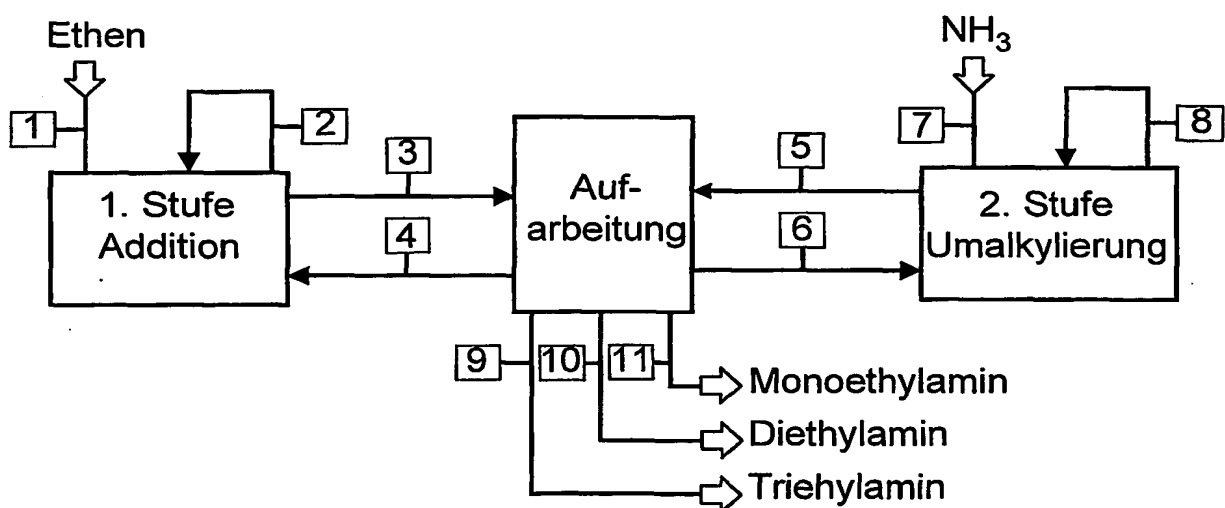
- renden Bedingungen umgesetzt und anschließend das in der zweiten Verfahrensstufe erhaltene Produktgemisch auftrennt in Produkt/e, das/die in die erste Verfahrensstufe zurückgeführt werden, und/oder Produkt/e, das/die in die zweite Verfahrensstufe zurückgeführt werden, und das oder die gewünschten Alkylamin/e.
- 5
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Verfahrensstufe ein Olefin mit Ammoniak, einem primären Amin und/oder einem sekundären Amin unter hydroaminierenden Bedingungen umgesetzt und anschließend das oder die erhaltene/n Hydroaminierungsprodukt/e in der zweiten Verfahrensstufe in Gegenwart von Ammoniak und/oder dem primären Amin unter umalkylierenden Bedingungen um-
- 10
- 15
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Olefin um Ethen, bei dem primären Amin um Monoethylamin, bei dem sekundären Amin um Diethylamin und bei den verfahrensgemäß hergestellten Alkylaminen um Monoethylamin, Diethylamin und Triethylamin handelt.
- 20
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Olefin um 1,3-Butadien, bei dem primären Amin um Mono-n-butylamin, bei dem sekundären Amin um Di-n-butylamin und bei den verfahrensgemäß hergestellten Alkylaminen um Mono-n-butylamin, Di-n-butylamin und Tri-n-butylamin handelt.
- 25
- 30
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Olefin um Propen, bei dem primären Amin um Monoisopropylamin und bei den verfahrensgemäß hergestellten Alkylaminen um Monoisopropylamin und Diisopropylamin handelt.
- 35

40

45

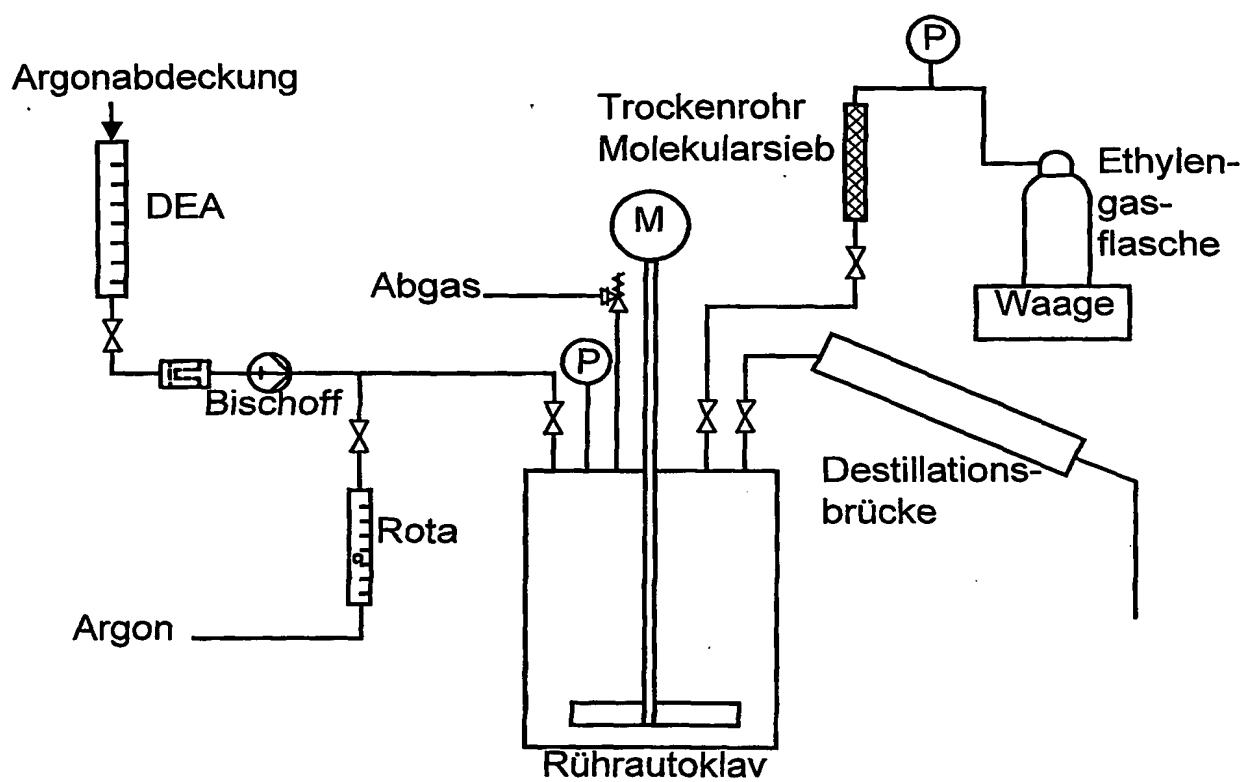
1/5

FIG.1



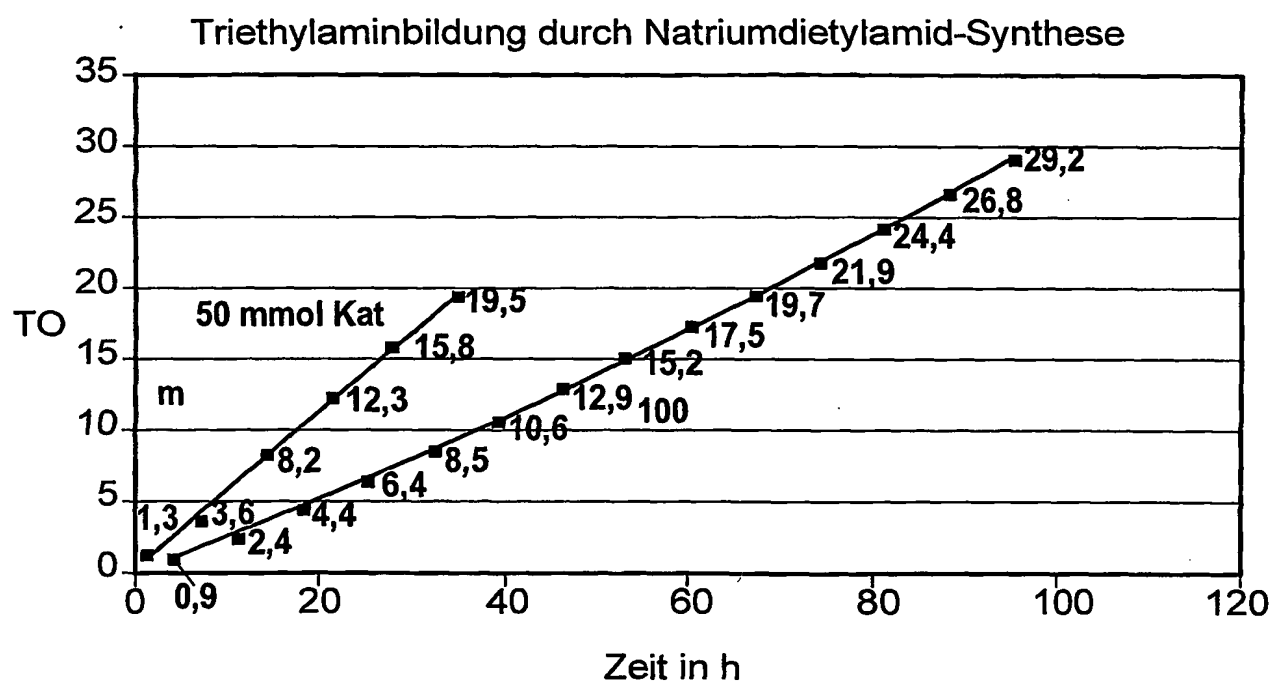
2/5

FIG.2



3/5

FIG.3



4/5

FIG.4

